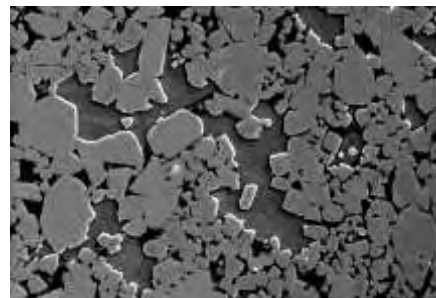
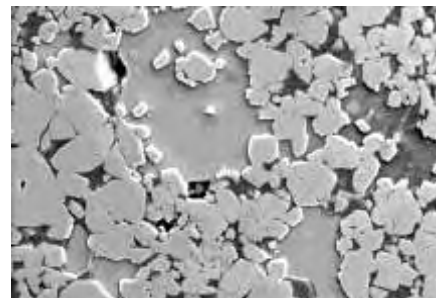
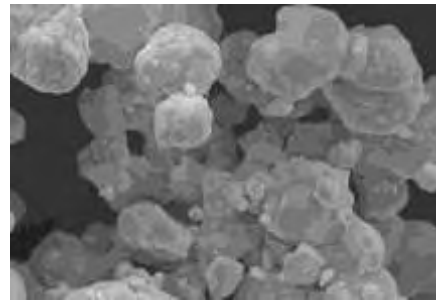




**Bruno José Jordão
Marques**

O aço inoxidável como ligante no metal duro





**Bruno José Jordão
Marques**

O aço inoxidável como ligante no metal duro

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria de Oliveira Rocha Senos, Professora Associada do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro e da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Professora Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães,
professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira,
professor Catedrático da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos,
professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Filipe José Alves de Oliveira,
investigador Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes,
bolseira de Pós-doutoramento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Professora Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos pela sua disponibilidade e empenho na orientação deste trabalho.

À Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, pelo grande apoio prestado em todas as vertentes deste trabalho e pela sua disponibilidade.

À empresa Durit pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho, pela disponibilização de material e meios para a preparação e sinterização das amostras.

Ao Engenheiro Eduardo Soares da Durit, pela sua disponibilidade e ajuda concedida na realização dos ciclos de prensagem isostática a quente.

Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro por todas as análises e ensaios efectuados no decorrer deste trabalho.

Aos amigos Ana Rufino, Ana Figueiredo, Bruno Rocha, Bruno Simões, Rosa Soares, Rita Pires e Teresa Esteves, pelo apoio, paciência, motivação e amizade.

À Lúgia Margarida Mesquita pelo apoio incondicional.

palavras-chave

carboneto de tungsténio, aço inoxidável, metal duro, microestrutura, sinterização, propriedades mecânicas

resumo

O principal objectivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da substituição total do cobalto por aço inoxidável AISI 304 em compósitos de carboneto de tungsténio, industrialmente apelidados de “metal duro”.

Os compósitos, com teores de ligante variável entre 6 e 15%pp, foram processados segundo um processo pulverometalúrgico convencional, com as seguintes etapas principais: mistura dos pós e aditivos, compactação por prensagem e sinterização em atmosfera de vazio, seguida de prensagem isostática a quente, de forma a obter compactos com densidade elevada. Posteriormente, os compósitos foram caracterizados sob o ponto de vista químico, estrutural e microestrutural. Procedeu-se também a uma caracterização das suas propriedades mecânicas, nomeadamente da dureza e da tenacidade à fractura, de forma a estudar a viabilidade da aplicação destes materiais.

A investigação foi direccionada para a correlação entre as propriedades mecânicas, a microestrutura e a composição de fases, mais propriamente com a quantidade de fase- η presente na amostra.

Estes estudos mostraram que o aço inoxidável actua eficientemente na sinterização contribuindo para uma boa densificação dos compactos.

Observou-se a formação de fase- η durante a sinterização em quantidades tanto mais elevadas quanto maior a percentagem de aço inoxidável inicial, constatando-se mais tarde, na etapa de caracterização mecânica, que este carboneto duro confere à peça boas propriedades mecânicas, nomeadamente elevada dureza sem contudo deteriorar significativamente a tenacidade à fractura.

abstract

The main point of this work was the study of the total substitution of cobalt by Stainless Steel AISI 304 in one group of tungsten composites industrially called "hard metal"

These composites, with an amount of binder between 6 and 15%pp, were processed by a powdered conventional process which consists in the following stages: mixture of powder and additives, compression by pressing and sintering in vacuum atmosphere, followed by hot isostatic pressing, in order to obtain high density compacts. Chemical, structural and microstructural characterization was done after the reported process. Mechanical properties, as hardness and fracture toughness, were measured as well, as part of the study of the viability application of these materials

This investigation was directed to the correlation between the mechanical properties, microstructure and phases composition specially the quantity of η -phase in the sample.

These studies showed that the stainless steel works efficiently in the sintering, and could be a major contributor to a good densification of the compacts.

A direct relationship between a high formation of the η -phase and the growing percentage of stainless steel during the sintering was shown. Later on, in the mechanical characterization, were observed that this hard metal gives to the composite good mechanical properties, namely high hardness, without damaging the capacity of fracture toughness.

Índice

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. BIBLIOGRAFIA.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. CARBONETO DE TUNGSTÊNIO	5
2.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	5
2.1.2. PROPRIEDADES E ESTRUTURA	6
2.2. AÇOS INOXIDÁVEIS.....	8
2.2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	8
2.2.2. AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 304.....	11
2.3. COMPÓSITOS À BASE DE WC.....	12
2.3.1. PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS	12
2.3.2. LIGANTES ALTERNATIVOS.....	13
2.3.3. CONTEÚDO DE CARBONO	14
2.3.4. FASE-ETA	15
2.4. DIAGRAMAS DE FASES DOS SISTEMAS W-C-M _E (Fe, Fe-Ni)	16
2.4.1. SISTEMA W-C-Fe	16
2.4.2. SISTEMA W-C-Fe-Ni.....	17
2.5. INVESTIGAÇÃO PRÉVIA EM COMPÓSITOS DO SISTEMA W-C-Fe-Cr-Ni	19
2.6. BIBLIOGRAFIA.....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1. MATERIAIS	26
3.2. PROCESSAMENTO DOS PÓS.....	27
3.2.1. MISTURA/HOMOGENEIZAÇÃO.....	27
3.2.2. PRENSAGEM	27
3.3. SINTERIZAÇÃO.....	27
3.4. PRENSAGEM ISOSTÁTICA A QUENTE (HIP)	29
3.5. CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA.....	29
3.5.1. ANÁLISE QUALITATIVA (DRX).....	29
3.5.2. ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA (RIETVELD).....	30
3.6. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E GRANULOMÉTRICA DE PÓS.....	30
3.6.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO (MEV)	30
3.6.2. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (COULTER).....	31
3.6.3. ADSORÇÃO GASOSA (BET)	31
3.6.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	32
3.7. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	32
3.7.1. ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	32
3.7.2. ANÁLISE ELEMENTAR POR ESPECTROSCOPIA DE PLASMA POR ACOPLAMENTO INDUZIDO (ICP).....	33
3.8. CARACTERIZAÇÃO PROPRIEDADES MECÂNICAS	33

3.8.1.DUREZA	33
3.8.2.TENACIDADE À FRACTURA POR INDENTAÇÃO	34
3.9. BIBLIOGRAFIA	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	37
4.2. PRENSAGEM.....	39
4.3. SINTERIZAÇÃO.....	40
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS SINTERIZADOS	42
4.4.1.CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	42
4.4.2.CARACTERIZAÇÃO CRISTALOGRÁFICA	43
4.4.3.CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	46
4.4.4.CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA.....	51
4.4.4.1.DUREZA E TENACIDADE À FRACTURA	51
4.5. BIBLIOGRAFIA	55
5. CONCLUSÃO E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	56
ANEXOS.....	58

1. Introdução

O tungsténio (W) é um elemento escasso na crosta terrestre sendo encontrado em forma de óxido e de sais em certos minérios tais como: a volframite que contém entre 20 e 80% W e a scheelite, entre outros. De cor branco acinzentado, brilhante, muito duro e denso, tem o ponto de fusão mais elevado de todos os elementos.

O tungsténio é extensivamente usado em filamentos de lâmpadas incandescentes, válvulas electrónicas e em eléctrodos, porque apresenta um ponto de fusão muito elevado e pode ser transformado em fios muito finos. O tungsténio pode também ser utilizado na forma de carbonetos (W_2C , WC). Os carbonetos, devido à elevada dureza, são usados para brocas de perfuração de solos, utilizados em mineração, indústria petrolífera e indústrias de construção, entre outras aplicações. Na figura 1.1 apresenta-se a evolução cronológica dos carbonetos cementados à base de WC.

Em 1923 assinala-se um marco importante na cronologia dos carbonetos sinterizados à base de WC, foi neste ano que se inventou a primeira ferramenta de metal duro, tal como reportado por Karl Schröter e a correspondente aplicação para a mesma foi concebida por Krupp na Alemanha em 1926¹.

O WC é um material duro, contudo sendo um cerâmico também apresenta um comportamento frágil. Após algumas investigações, demonstrou-se que quando combinado com o cobalto, formando o composto WC-Co, exibia propriedades mecânicas superiores. Muitos estudos se seguiram e constatou-se que os carbonetos sinterizados, constituídos por soluções sólidas de multicarbonetos, apresentavam propriedades superiores aos carbonetos individuais, tendo-se então substituído parcialmente o WC por TiC, NbC, TaC e Mo_2C .

Surgiram assim novas patentes com estes carbonetos, entre elas WC-TiC-Co, WC-TaC-Co e WC-TiC-TaC-Co, sendo estes materiais denominados de “materiais para todos os fins”¹.

1890	W_2C
1900	WC
1910	WC- W_2C / WC-Co
1920	WC- Mo_2C -TiC-Co/Ni
1930	WC-TaC-Co, WC-Ti-Co WC-TiC-TaC-Co / WC- Cr_3C_2 -Co
1940	Desenvolvimento de composições padrão
1950	WC-Ni/Cr WC-TiC-(Ta,Nb)C- Cr_3C_2 -Co
1960	WC-TiC(TaC)-HfC-Co Microgãos Revestimentos
1970	WC-Fe(Co,Ni) TiC Ti(C,N) (W,Ti)C TiN Al_2O_3
1980	(W,Mo)C-Co Hf(C,N) WC-Fe/Co/Ni
1990	
2000	Nanoestruturas WC-Co

Figura 1.1 – Evolução cronológica dos carbonetos cementados à base de WC¹.

Muitas formulações foram desenvolvidas mas apesar de todas as inovações, o WC combinado com cobalto continua a ser a composição mais utilizada para a obtenção de

compósitos à base de WC, devido à combinação perfeita das fases, que permite obter boas propriedades mecânicas^{2,3}.

Contudo, o uso de cobalto vem sendo cada vez mais questionado, uma vez que a localização das suas reservas em áreas consideradas pouco acessíveis à plataforma industrial faz com que os seus preços sejam inflacionados. O cobalto é um elemento tóxico que representa riscos acrescidos para os manuseadores, aumentando a preocupação das entidades competentes, o que poderá representar a curto prazo a implementação de limitações no uso deste elemento.

Simultaneamente a necessidade de evitar as restrições da patente inicial WC-Co e a localização dos minérios, tem levado a buscas contínuas por um ligante alternativo ao cobalto. De forma a dar uma ideia da localização das principais reservas do minério de Co, em 1990, 58% do cobalto provinha da África Central e 21% da Europa Ocidental⁴.

A investigação em metal duro deverá passar pela tentativa de encontrar soluções para os problemas apresentados. Por outro lado, a demanda na busca de materiais com propriedades específicas e optimizadas e a necessidade de aumentar a eficiência energética de processos produtivos tem ditado também as directrizes na investigação destes materiais.

Desta forma e tendo em conta o actual estado do estudo de compósitos de WC, as investigações na área centram-se actualmente em quatro tópicos:

- a) desenvolvimento de um novo material com propriedades superiores;
- b) aperfeiçoamento do processamento dos materiais existentes;
- c) desenvolvimento de novos métodos de processamento;
- d) modificação do material existente com adições de novos elementos.

Este trabalho será direccionado para o primeiro e o último tópico, visando a substituição do cobalto como ligante tradicional do WC pelo aço inoxidável para desempenhar o papel de ligante alternativo e com propriedades eventualmente melhoradas.

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro, crómio e certos elementos de liga como níquel, manganês, fósforo, enxofre e outros, que são adicionados com o propósito de melhorar as propriedades mecânicas e conferir a sua principal característica: a resistência à corrosão e oxidação em diversos meios, associados ou não ao efeito da temperatura, daí o termo “inoxidável”.

O aço inoxidável utilizado neste trabalho como substituinte do Co, foi o aço referenciado como AISI 304. Este aço pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos e é essencialmente constituído por ferro-crómio-níquel. A designação de liga austenítica deve-se ao facto da sua estrutura ser austenítica (CFC – cúbica de faces centradas, tipo ferro- γ) às temperaturas normais dos tratamentos térmicos. A estrutura CFC é mantida à temperatura ambiente pela presença de níquel que tem uma estrutura cristalina CFC.

O aço inoxidável AISI 304 apresenta uma grande aplicabilidade que resulta da sua excelente resistência à maioria dos ambientes corrosivos, nomeadamente à oxidação a alta temperatura, devido à película superficial protectora desenvolvida. Uma aplicação típica deste tipo de aços é em equipamentos de processamento químico e de alimentos.

A escolha deste material como ligante alternativo do Co no metal duro deve-se sobretudo a um conhecimento prévio de que as ligas à base de Fe apresentam normalmente boa molhabilidade no WC, às temperaturas de sinterização^{5,6} e também o facto de se obterem

propriedades mecânicas equiparáveis às do compósito WC-Co, devido à formação de estruturas martensíticas^{7,8}.

Este trabalho apresenta como principal objectivo o estudo da viabilidade da substituição total do ligante Co por aço inoxidável em compósitos com um processamento próximo do seguido industrialmente.

Investigar-se-ão diferentes percentagens de ligante (aço inoxidável) e diferentes composições de fase estrutural, nomeadamente no que diz respeito à fase- η que se forma neste sistema. Pretende-se também efectuar um controlo da fase- η presente nas amostras, recorrendo a pequenas adições de carbono.

Nesta área de estudo as propriedades mecânicas revelam-se fundamentais para a viabilidade de aplicação destes materiais. Pretende-se, por isso, relacionar as propriedades mecânicas com a microestrutura e a composição estrutural, mais propriamente com a quantidade de fase- η presente na amostra, seleccionando-se as várias composições com interesse para estudos e ensaios industriais.

1.1.Bibliografia

- [1] Pastor H., Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux* 1997: 1537-1552.
- [2] Uhrenius B., Phase diagrams as a tool for production and development of cemented carbides and steels. *Powder Metallurgy* 1992; 35 (3): 203-210.
- [3] Lardner E., Review of current hardmetal technology. *Hardmetal Tecnology* 1970: 122-132.
- [4] Tracey V.A., Nickel in Hardmetals. *Refractory Metals & Hard Materials* 1992;11: 137-149.
- [5] Meredith. B and Milner D.R., Densification Mechanisms in the Tungsten Carbide-Cobalt system. *Powder Metallurgy* 1976 (1): 38-45.
- [6] Upadhyaya G.S. and Bhaumik S.K., Sintering of submicron WC-10 wt% Co hard metals containing nikel and iron. *Materials Science and Engineering A. (Structural Materials Properties Microsstructure and Processing)* 1988; A105-106: 249-256.
- [7] Prakash L., Holleck H., Thummler F. and Walter P., The influence of the binder composition on the properties of WC-Fe/Co/Ni. *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1981;14:255-68.
- [8] Chaporova I.N., Kudryavtseva V.I. and Saprionova Z.N., Structure and Properties of hard alloy based on Tungsten Carbide with Fe-Ni binder. *Metal Science and Heat Treatment* 1978;20(5-6):402-404.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Carboneto de tungsténio

2.1.1. Considerações gerais

O carbono é um elemento notável por várias razões. As suas formas alotrópicas incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (grafite) e uma das mais duras e caras (diamante). Apresenta ainda uma grande afinidade para se combinar quimicamente com outros átomos pequenos podendo formar largas cadeias. Por convenção, o termo *carboneto* só é aplicado a compostos formados por carbono e elementos de inferior ou igual electronegatividade¹.

Os carbonetos e nitretos refractários são materiais que desde há algum tempo despertam o interesse da comunidade científica devido às suas propriedades estruturais. Também na indústria são considerados materiais de grande importância dado o grande leque de aplicações. Apesar do seu uso ser na maioria dos casos recente, estes materiais são conhecidos à mais de cem anos (ver fig. 1.1).

São considerados materiais refractários todos os que apresentem uma elevada temperatura de fusão, normalmente superior a 1800°C, e uma elevada estabilidade química e física a altas temperaturas.

Os carbonetos refractários são duros e apresentam elevada resistência ao desgaste, têm elevados pontos de fusão e são quimicamente inertes, possuem uma vasta aplicação industrial, desde ferramentas de corte e rectificação, rolamentos, componentes de maquinaria têxtil e queimadores de gás resistentes à oxidação, entre muitas outras.

Para que ocorra a formação dos carbonetos, existem três características atómicas gerais e inter-relacionadas que desempenham um papel importante¹:

- a) a diferença de electronegatividade entre o carbono e o outro elemento;
- b) o raio atómico dos elementos constituintes;
- c) as características de ligação dos átomos.

Os carbonetos podem ser classificados segundo uma das quatro categorias seguintes¹:

- a) **Carbonetos intersticiais** – estes carbonetos, apresentam uma grande diferença de electronegatividade entre os dois elementos que os constituem. O átomo de carbono possui um raio atómico bastante mais pequeno comparativamente ao outro elemento, facilitando desta forma o seu alojamento nos interstícios da rede.
- b) **Carbonetos covalentes** – estes carbonetos, ao contrário dos intersticiais, apresentam uma diferença de electronegatividade muito pequena entre os dois elementos.
- c) **Carbonetos intermédios** – apresentam um raio atómico muito pequeno que não lhe permite acomodar o átomo de carbono na sua rede, sem causar uma forte distorção. A grande desvantagem destes carbonetos, é o facto de serem quimicamente pouco estáveis, devido às distorções na rede.

- d) **Carbonetos salinos** – Os átomos que constituem estes carbonetos apresentam uma diferença de electronegatividade que leva à formação de uma ligação entre eles que se apresenta pelo menos 50% iónica.

Tabela 2.1 - Tabela periódica dos elementos apresentando as suas electronegatividades e os elementos que formam carbonetos refractários. Caixa A - Elementos que formam carbonetos refractários intersticiais. Caixa B - Elementos que formam carbonetos refractários covalentes¹.

IA																
H																
2.1												IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB
Li	Be											B	C	N	O	F
1.9	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII			IB	IIB	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.9	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.0	1.0	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2

São nove os metais que se inserem no grupo dos carbonetos refractários intersticiais (Caixa A, tabela 2.1), dentro destes dá-se especial atenção aos formados com elementos do grupo VIA (Cr, Mo e W). Estes três sistemas de carbonetos apresentam composição, cristalografia, e ligação atómica semelhantes, sendo desta forma as suas propriedades e características também idênticas. Estes carbonetos apresentam especial importância a nível industrial, realçando-se pelas suas propriedades atractivas e variadas, destacando-se a boa condutividade térmica, baixa expansão térmica, elevada dureza e resistência à abrasão, entre outras¹.

2.1.2. Propriedades e estrutura

O carboneto de tungsténio (α -WC) apresenta-se no metal duro sob a forma de monocristais, com uma estrutura hexagonal. O WC é um composto estável com pequenos desvios na composição estequiométrica contrariamente aos carbonetos cúbicos que exibem uma elevada gama de composições². Além do α -WC, o tungsténio forma outros dois carbonetos: o W_2C , formado por uma sub-rede metálica hexagonal compacta (HC), onde o C ocupa os interstícios octaédricos e o γ -WC_{1-x}, onde $x \approx 0.4$ e no qual a sub-rede intersticial cúbica de faces centradas (CFC) é parcialmente ocupada por carbono².

Como já foi dito anteriormente, o carboneto de tungsténio apresenta boa resistência ao desgaste e elevada dureza, mas apresenta pouca resistência à fractura e fissuração³.

No que diz respeito à resistência à oxidação do carboneto de tungsténio, sabe-se que este apresenta boa resistência à temperatura ambiente, mas que quando sujeito a temperaturas elevadas ($\geq 500^\circ\text{C}$), observa-se a formação de uma camada de óxidos, sendo que o óxido que se forma em maior quantidade é o WO_3 ⁴. O carboneto de tungsténio é um bom condutor eléctrico, tem baixa resistividade quando comparado com os restantes carbonetos intersticiais e a maior

condutividade térmica de todos, sendo considerado como o mais metálico dentro da sua classe de carbonetos⁵.

Tabela 2.2 - Características e propriedades dos carbonetos de tungstênio¹.

Fases	WC (também denominado α -WC) W ₂ C (subcarboneto β -WC) γ -WC _{1-x} (Instável, forma-se apenas acima de 2530°C)
Peso molecular	WC: 195.86 g/mol W ₂ C: 379.71 g/mol
Cor	Cinzento
Densidade (Raios-X)	WC: 15.8 g/mol W ₂ C: 17.2 g/mol
Ponto de fusão	WC: 2775°C W ₂ C: 2730°C O WC possui um vasto domínio de estabilidade, mas reage com o W ₂ C ou o W. O W ₂ C começa a decompor-se a 1300°C (W+WC hexagonal).
Resistência à oxidação	Resistente à oxidação para $T \leq 500-600^\circ\text{C}$
Estrutura cristalina e parâmetros de rede	WC: hexagonal, a= 0.2907 nm, c=0.2837 nm W ₂ C: hexagonal, a=0.3001nm, c=0.4736 nm
Resistência química	Resistente a ácidos e não é atacado à temperatura ambiente por misturas de HF e HNO ₃ , mas é atacado por estes mesmos ácidos a temperaturas elevadas. Atacado pelo cloro acima de 400°C e pelo flúor à temperatura ambiente. É estável em hidrogénio seco até ao ponto de fusão. O W ₂ C é menos estável do que o WC e é atacado com o reagente Murakami`s*.
*(10g de NaOH; 10g K ₃ Fe(CN) ₆ e 100ml de H ₂ O)	

A elevada temperatura, a maioria dos carbonetos cúbicos perde a sua dureza, ao passo que o carboneto de tungstênio, apresenta elevada estabilidade. Adicionalmente, o WC apresenta um factor de 1.5-2.0 superior no que diz respeito ao módulo de Young, e um factor 1.5-2.0 inferior para o coeficiente de expansão térmica, em comparação com outros carbonetos metálicos⁵.

Para um melhor entendimento na formação das fases no sistema W-C, apresenta-se na figura 2.1 um diagrama de fases do sistema em questão.

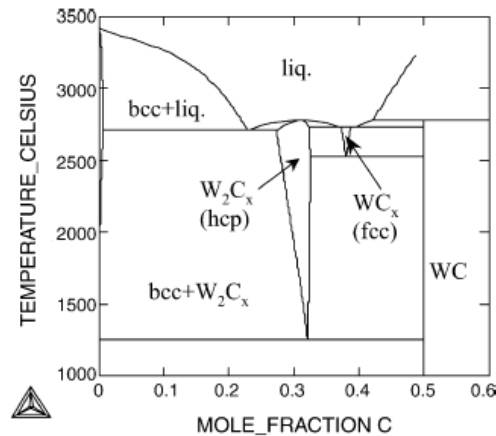


Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema W-C de acordo com Gustafson⁶.

2.2. Aços Inoxidáveis

2.2.1. Considerações gerais

Os aços inoxidáveis são ligas baseadas em ferro, que contêm no mínimo 11% de cromo, excepcionalmente podem chegar a conter mais de 30% de cromo e menos de 50% de ferro.

As primeiras descobertas e desenvolvimentos na tecnologia do aço inoxidável começaram em Inglaterra e Alemanha por volta de 1910. Contudo a produção com fins comerciais ocorreu nos EUA iniciando-se apenas em 1920.

O problema na obtenção das matérias-primas tornou-se uma realidade, principalmente no que diz respeito ao níquel, à constante instabilidade política na África e Ásia, que eram as principais fontes de níquel. Isto levou ao desenvolvimento de novas ligas, algumas delas ainda usadas hoje, como é o caso da AISI 200, que tem na sua composição pequenas quantidades de Ni ($0.08 < C(\%) < 0.25$; $0.3 < Ni(\%) < 7$; $14 < Cr(\%) < 18$)⁷.

Nenhum material é completamente inoxidável, no sentido da palavra, sendo necessária especial atenção no que toca à selecção do material para aplicações em meios corrosivos. Um aço carbono comum pode apresentar resultados superiores a um aço “inoxidável”, inadequadamente seleccionado. A figura 2.2 apresenta as principais ligas de aço inoxidável, apresentando as relações entre elas.

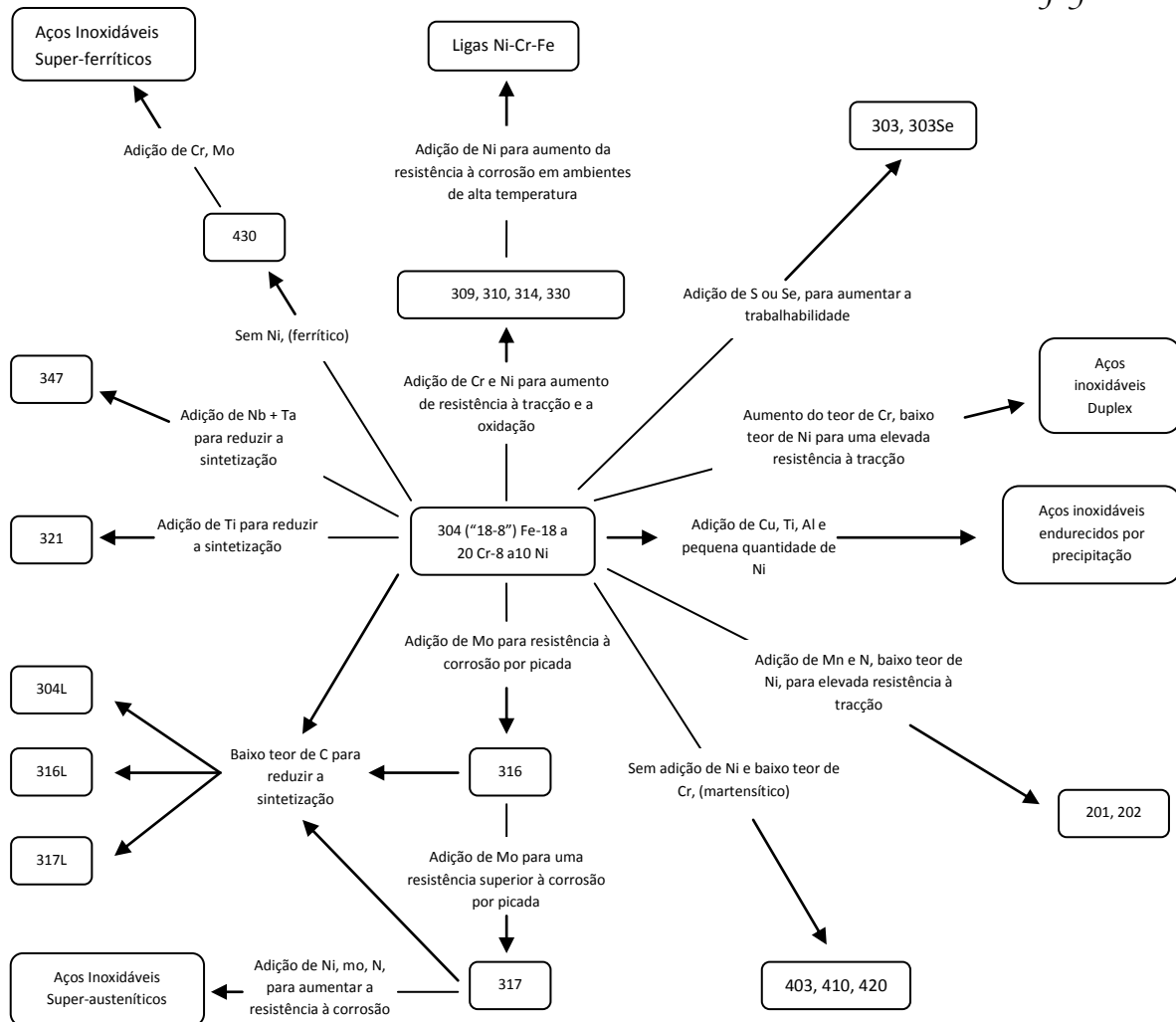


Figura 2.2 - Família das ligas de aço inox com especificação de composições e propriedades⁸.

A resistência à corrosão de ligas à base de ferro e crómio está associada ao fenómeno da passivação, isto é, à formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, crómio e outros elementos de liga) e à dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada e a sua dissolução no meio corrosivo, controla a resistência do material à corrosão, no meio corrosivo em questão. Esta camada de óxido, forma-se e conserva-se a ela própria quando na presença de oxigénio.

Outros elementos são adicionados para conferir características específicas, tais como Ni, Mo, Cu, N₂, S e Se. O carbono entra, usualmente, em quantidades de 0.03% no mínimo a 1% no máximo, verificando-se este valor de carbono apenas em algumas ligas martensíticas⁹.

Para efeitos de classificação e discussão, os aços inoxidáveis são agrupados em 5 categorias que se apresentam de seguida^{7,8}:

- a. **Austeníticos** - ou série 300, compreendem mais de 70% do total da produção do aço inoxidável. Contêm um máximo de 0.15% de carbono, um mínimo de 16% de crómio e níquel suficiente para manter uma estrutura austenítica em todas as temperaturas abaixo do ponto de fusão da liga.

- b. **Ferríticos** - são altamente resistentes à corrosão, mas menos resistentes mecanicamente do que os austeníticos. Estes contêm entre 10.5% e 27% de cromo e muito pouco níquel e alguns tipos podem conter chumbo.
- c. **Martensíticos** - são extremamente resistentes, bem como altamente maquináveis. O aço inoxidável martensítico contém cromo (12/14%), molibdénio (0.2-1%), níquel (0 - <2%) e carbono (cerca de 0.1-1%), dando-lhe mais dureza mas tornando o material um pouco mais quebradiço.
- d. **Duplex** - têm misturas de microestruturas austenítica e ferrítica, com o objectivo de produzir uma mistura 50/50. Possuem elevada resistência à corrosão localizada, especialmente por picada e por fissuração. São caracterizados por um elevado teor de cromo (19-28%) e de molibdénio (até 5%).
- e. **Endurecidos por precipitação** – são ligas de cromo-níquel-ferro endurecidas por precipitação de elementos, como o cobre, alumínio ou titânio. Na maioria dos casos, estes aços inoxidáveis atingem alta resistência mecânica através do endurecimento por precipitação da estrutura martensítica.

A produção de peças sinterizadas com aço inoxidável requer uma atenção especial, comparativamente a outras ligas ferrosas, desde a selecção do pó até à sinterização final.

Principalmente nesta última etapa do processo as variáveis de processo têm de ser bem controladas, desde a influência da temperatura e do tempo de sinterização, passando pela atmosfera do forno para obter um material com as propriedades desejadas.

As especificações de sinterização de diferentes composições de aço inoxidável são similares. O níquel diminui a taxa de sinterização, enquanto que elementos como o molibdénio e silício aumentam a taxa de sinterização. A velocidade de sinterização é maior para os aços inoxidáveis ferríticos do que para os austeníticos, pois a difusão dos átomos ocorre muito mais rápido na estrutura cúbica de corpo centrado, característica dos aços inoxidáveis ferríticos, do que na estrutura cúbica de faces centradas⁹.

A atmosfera do forno durante a sinterização é um factor muito importante nas propriedades finais da peça. A bibliografia disponível recomenda o uso de uma das seguintes atmosferas.

- a) Árgon
- b) Hidrogénio
- c) Vácuo
- d) Azoto

Todas estas atmosferas apresentam vantagens e desvantagens, contudo uma das mais favoráveis, tanto sob o ponto de vista financeiro como energético é o vácuo. A pressão de vapor de alguns elementos, como o cromo e o níquel, à temperatura de sinterização, pode ser comparável à atingida em fornos de vácuo industrial que usam sistemas de vázio. Caso a pressão do forno baixe até ao valor da pressão de vapor do cromo, este pode volatilizar afectando seriamente a resistência à corrosão⁹.

2.2.2. Aço inoxidável austenítico AISI 304

Os aços inoxidáveis austeníticos são os mais comuns entre os aços inoxidáveis e são caracterizados por apresentarem uma resistência à corrosão muito boa, elevada tenacidade e boa soldabilidade. O aço inoxidável austenítico AISI 304 é composto por aproximadamente 18-20%Cr, 8-10.5% Ni, no máximo 2% Mn, 1% Si, 0.08% C, 0.045% P, 0.03% S e o restante de Fe. Os elementos de liga como Mo, Cu, Si, Al, Ti e Nb são adicionados com o objectivo de melhorar a resistência à oxidação e corrosão. A estrutura austenítica (CFC) é estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel e manganês. A estrutura austenítica apresenta-se especialmente atractiva em aplicações criogénicas (por não sofrer transição dúctil - frágil) e aplicações a elevada temperatura, pela resistência à fluência e à deformação a quente.

Tabela 2.3 - Composições químicas e exemplos de aplicações de alguns aços inoxidáveis austeníticos mais comuns¹⁰.

	Composição Química (Directriz)					Aplicações específicas
	%C	%Cr	%Ni	%Mo	Outros	
AISI 303	0.15 max.	18	9	0.60 max	S=0.15 max.	Parafusos, pinos, porcas, etc. Peças para indústria automobilística e aeronáutica
AISI 304	0.08 max.	19	10	-	-	Válvulas e peças de tubulações; equipamentos hospitalares, equipamentos para indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, etc
AISI 304L	0.03 max	19	10	-	-	Mesmas aplicações do AISI 304, para partes soldadas que não podem ser solubilizadas posteriormente. Indústria aeronáutica e eléctrica.
AISI 316	0.08 max.	17	12	2.5	-	Mesmas aplicações do AISI 304, além de peças para construção naval. Possui melhor resistência à corrosão e oxidação que o AISI 304, além de propriedades mecânicas superiores.
AISI 316L	0.03 max.	17	12	2.5	-	Mesmas aplicações do AISI 316, para partes soldadas

Os aços inoxidáveis austeníticos estão entre os aços que apresentam melhores propriedades de resistência a temperatura elevada. Nas aplicações de alta temperatura destes aços devem ser considerados dois aspectos importantes: a) o coeficiente de expansão térmica dos aços austeníticos que é aproximadamente 60% maior do que o dos aços ferríticos usuais e b) a condutividade térmica dos aços austeníticos que é aproximadamente 30% menor do que a dos aços ferríticos¹⁰.

Na figura 2.3, é apresentado um diagrama de fases Fe-Cr-Ni, com as várias linhas isotérmicas da superfície líquidos e a marcação do ponto relativo ao aço inoxidável austenítico usado neste trabalho. Pode verificar-se que a composição do aço inoxidável AISI 304 apresenta a sua linha líquida a aproximadamente 1480°C. Verifica-se que adições de Cr ou Ni à composição provocam uma diminuição na temperatura da linha líquida.

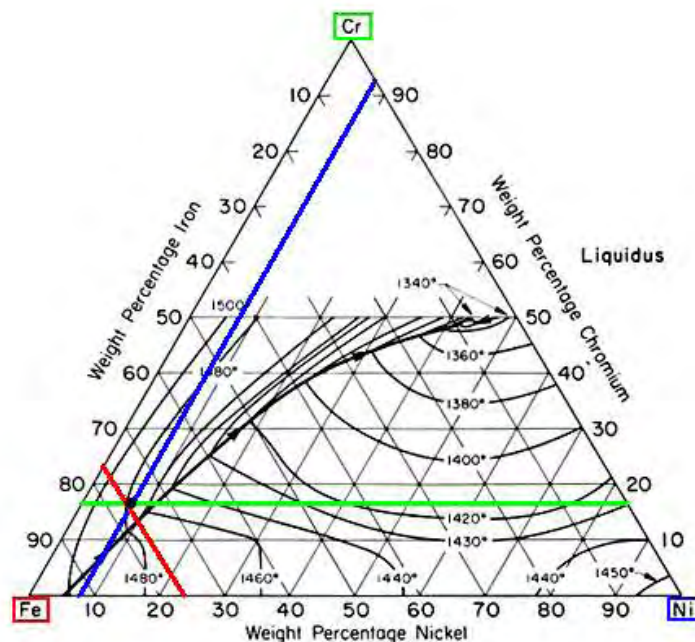


Figura 2.3 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, com algumas linhas isotérmicas da superfície líquidus do sistema e representação da composição Fe-18Cr-8Ni.

2.3. Compósitos à base de WC

2.3.1. Processamento dos compósitos

A maioria dos carbonetos refractários é produzida pelo processo de pulvometalurgia, termo que é usado para descrever o processo de preparação do pó, seguido da sua conformação, sinterização e maquinação (fig 2.4). O pó de WC é misturado com um ligante relativamente dúctil tal como o cobalto e um lubrificante para facilitar a prensagem, normalmente, cera de parafina. Esta mistura é feita por via húmida com um solvente ou dispersante, como por exemplo o isopropanol.

Esta mistura é colocada num moinho de bolas para homogeneizar o pó “compósito”. Depois da etapa da secagem procede-se à peneiração dos pós para uniformizar e obter as distribuições granulométricas pretendidas. Por fim, recorre-se à conformação das peças por prensagem uniaxial e ou isostática em compactos verdes, com densidades que podem variar entre 45 a 65% da teórica¹¹.

No que toca à densificação das amostras estas poderão ser primeiramente pré-sinterizadas a temperaturas entre os 600 e os 900°C, com o objectivo de remover o lubrificante (parafina), e dar às peças alguma consistência mecânica, a fim de permitir a sua maquinação. Passa-se ao processo subsequente: a sinterização, que se realiza em vácuo ou em atmosfera de H₂, a uma temperatura acima da temperatura de início de formação da fase líquido da liga (temperatura do eutético), normalmente entre 1350 e 1600°C, dependendo da percentagem de ligante. Desta operação resulta uma amostra densa supostamente livre de porosidade. Após a etapa de sinterização pode ainda sujeitar-se as amostras que não se apresentem totalmente livres de porosidade a um ciclo térmico em HIP (prensagem isostática a quente), com a finalidade de fechar a porosidade remanescente.

Uma tecnologia alternativa que permite obter densidades finais muito elevadas é o sinter-HIP, que combina o processo de remoção do lubrificante com a pré-sinterização, sinterização em vácuo e prensagem isostática a quente, contribuindo para o aumento da velocidade de todo o ciclo.

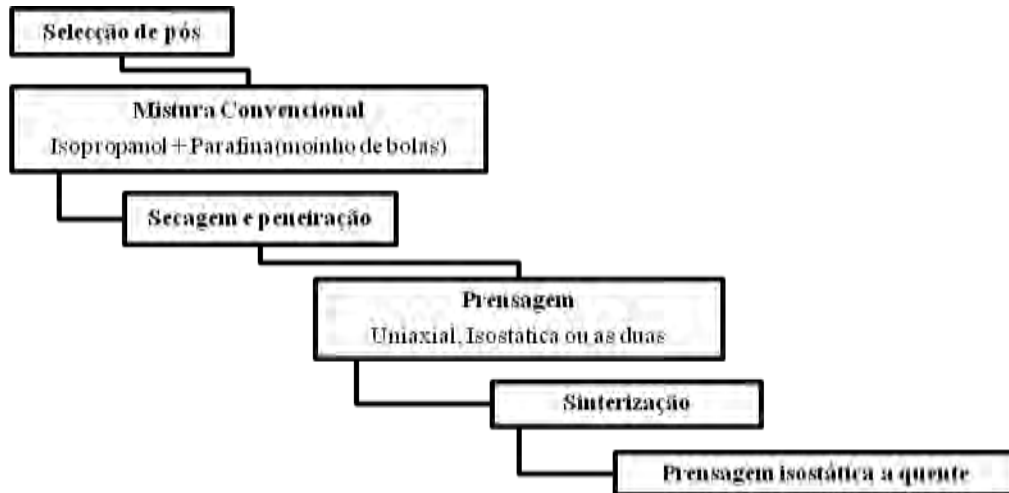


Figura 2.4 - Esquema representativo das etapas comuns de processamento dos compósitos à base de WC

2.3.2. Ligantes alternativos

Os ligantes investigados como alternativos ao Co incluem alguns elementos como o ferro, níquel, e até várias combinações entre estes. Contudo, os compósitos de WC-Co continuam a ser referenciados como a combinação perfeita e invulgar, devido à perfeita combinação das fases¹², resultando esta combinação em propriedades mecânicas de “referência” nos compósitos à base de WC.

No início dos anos 60 foi estudada a substituição do cobalto por ferro, com vista à diminuição da temperatura de sinterização¹³, uma vez que o ferro forma um eutético ternário com o WC a apenas 1143°C, ou seja 132°C abaixo do eutético do WC-Co. No entanto, as propriedades mecânicas do WC-Fe tal como a dureza e a resistência à ruptura transversa, mostraram-se inferiores ao WC-Co. Além disso, a forte aptidão das ligas ferrosas para a ocorrência de oxidação, leva a que estes compósitos sejam poucos atractivos do ponto de vista da resistência à corrosão e ao desgaste.

Os estudos referentes ao Ni em substituição do Co obtiveram especial atenção, uma vez que a sua estrutura e propriedades são similares. O parâmetro de rede apresenta igualmente semelhanças evidentes, sendo o do níquel CFC (0.352nm), apenas ligeiramente inferior ao do cobalto CFC (0.354nm). As principais diferenças apresentadas são essencialmente a estrutura metaestável do cobalto que pode transformar-se em hexagonal compacta (HC) e o facto de o cobalto ter uma permeabilidade magnética superior. A substituição total do cobalto por níquel foi referida por alguns autores¹³ como prejudicial para as propriedades mecânicas tais como a dureza e a resistência à ruptura transversa. No entanto, alguns autores afirmam que estas propriedades podem ser melhoradas até se equipararem às do WC-Co apenas com pequenas adições de crómio ao WC-Ni¹⁴. O níquel é um elemento que apresenta óptima resistência

contra a corrosão e oxidação, assim sendo os compósitos WC-Ni são principalmente utilizados em ambientes agressivos deste ponto de vista, melhorando-se as suas propriedades a nível mecânico com pequenas adições de crómio^{14,15}.

O crómio apresenta-se como um forte inibidor do crescimento de grão, tendo sido esta a sua primeira função nos compósitos de WC¹⁵. Mais recentemente começou a ser utilizado como ligante parcial, principalmente em peças sujeitas a desgaste e com aplicações em ambientes sujeitos a corrosão e oxidação. O crómio desempenha também nas propriedades mecânicas um papel importante, aumentando a dureza consideravelmente e melhorando a resistência ao desgaste¹⁵. Contudo a utilização do crómio apresenta algumas desvantagens quando usado em teores um pouco superiores ao normal, tal como uma porosidade excessiva, o que leva a uma diminuição da tenacidade e resistência nas peças sinterizadas¹⁴. Outra das desvantagens na utilização do crómio é o aumento da temperatura de sinterização, uma vez que a energia de activação para a sinterização é superior¹⁶. Por estes motivos as adições de crómio são controladas e é usado apenas como complemento a ligantes como o níquel ou o cobalto.

Outra alternativa já tentada por alguns autores ao Co como ligante nos compósitos à base de WC tem sido o aço inoxidável^{17,18,19}. O ligante foi adicionado ao WC por um método inovador que consiste em depositar as partículas de aço inoxidável na superfície das partículas de WC por meio de uma técnica “sputtering”. Os pós apresentaram bom comportamento na prensagem e uma eficiente distribuição do ligante. Estes pós apresentaram uma óptima reactividade conduzindo à diminuição da temperatura de sinterização dos compactos. No entanto, ligantes ricos em ferro induzem a formação de carbonetos complexos, constituídos por ligante e WC (M_6C) que segundo alguns autores diminuem a tenacidade à fractura das amostras sinterizadas²⁸. Foi contudo mencionado por outros autores que é possível ter presente essa fase nos compactos sinterizados de WC com aço inoxidável, sem comprometer a tenacidade e aumentar inclusive os valores de dureza das amostras³⁶. Estes factos recentes constatados por elementos do grupo serviram de fonte de motivação para este trabalho.

2.3.3. Conteúdo de carbono

O carboneto de tungsténio apresenta uma tolerância muito baixa a variações no conteúdo de carbono, devendo este ser aproximado ao estequiométrico da fase de WC.

A descarbonatação do WC leva à formação de uma fase empobrecida em carbono, W_2C .

Esta ligeira deficiência de carbono no carboneto de partida ou uma deficiência de carbono derivada da descarbonatação durante a sinterização, origina a formação de carbonetos complexos (fase- η) constituídos por tungsténio e material ligante, sendo segundo a bibliografia muito prejudicial, uma vez que implica uma perda de ductilidade e tenacidade à fractura²⁰.

Segundo Raghunahan, *et al.*¹⁶, estes carbonetos complexos quando em compósitos de WC com grãos ultrafinos (0.4 a 0.5 μm) aumentam a resistência à abrasão e a dureza, comprometendo contudo a tenacidade das peças, que se apresenta muito baixa. Também o excesso de carbono relativamente ao estequiométrico leva à existência de partícula de grafite livres na microestrutura, o que leva a uma diminuição da resistência à ruptura transversa e da dureza²⁰.

Para evitar a descarbonatação do WC deve controlar-se o conteúdo de oxigénio no pó e o potencial de carbono da atmosfera de sinterização.

Nas propriedades mecânicas dos compósitos WC-Co, o conteúdo de carbono apresenta um papel fundamental, sendo os resultados mais favoráveis obtidos quando se forma somente a fase CFC e WC durante o arrefecimento, a partir da temperatura de sinterização. Isto ocorre quando a razão W:C é próxima do valor correspondente à composição estequiométrica.

Quando se substitui o cobalto por ligantes Fe-Ni, a gama de composições que resulta nas fases CFC+WC, não coincide necessariamente com a razão estequiométrica do W:C, sendo provável a formação da fase M_6C ²¹. A formação desta fase pode contudo ser evitada, recorrendo-se ao diagrama de fases e determinando-se o conteúdo de carbono ideal²¹. Nos ligantes ricos em Fe as quantidades de carbono induzem também alterações microestruturais, nomeadamente CCC (martensite) para CFC (austenite) e alterações na resistência de cada fase individual¹⁵.

2.3.4. Fase- η

Como referido anteriormente a descarbonização do WC leva à formação de uma fase pobre em carbono W_2C . Esta fase reage facilmente com o material da matriz, formando carbonetos complexos (fase- η) (Figura 2.5).

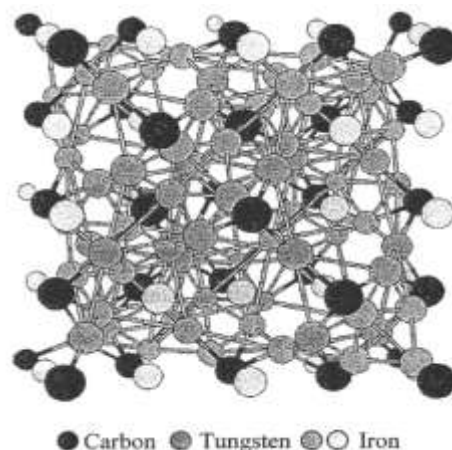


Figura 2.5 – Estrutura cristalina da fase- η (Fe_3W_3C).

Segundo a literatura, podem obter-se dois tipos de fase- η , sendo estes o $M_{12}C$, que apresenta uma composição constante e o M_6C , que apresenta uma composição variável numa gama de $M_{3.2}W_{2.8}C$ e M_2W_4C ($M=Co, Fe, Ni, Cr$, entre outros). A fase- η do tipo M_6C apresenta-se em equilíbrio com a fase líquida, podendo ocorrer nucleação e crescimento da mesma durante o processo de sinterização. A fase $M_{12}C$, contrariamente à M_6C , forma-se no estado sólido durante o arrefecimento, distribuindo-se em pequenos grãos pela matriz e sendo desta forma menos quebradiça que a fase M_6C . Contudo, segundo Pallock²², a fase M_6C é mais estável a temperaturas elevadas do que a fase $M_{12}C$. O carboneto M_6C , apresenta uma estrutura CFC (CF112), e contém 96 átomos por cada célula unitária.

2.4. Diagramas de fases dos sistemas W-C-Me(Fe, Fe-Ni)

No estudo dos carbonetos sinterizados de WC, os diagramas de fases apresentam-se como uma ferramenta indispensável, permitindo prever os comportamentos térmicos das composições, tais como temperaturas de eutéticos, formação de fases e temperaturas de sinterização, sendo, por isso uma ferramenta indispensável no desenvolvimento de novos compósitos de WC.

Nos compósitos de WC o diagrama mais investigado é o WC-Co pois é o compósito mais usado à base de WC a nível industrial. Contudo, nesta breve e indispensável abordagem aos diagramas de fases, a atenção estará virada para o diagrama WC-Fe e WC-Fe-Ni, isto porque não há diagramas disponíveis de WC- Fe- Cr-Ni. No entanto, uma vez que estes diagramas apresentam a relação WC com dois dos principais constituintes do aço inoxidável, será possível ter uma previsão aproximada do comportamento do sistema WC-aço inoxidável.

2.4.1. Sistema W-C-Fe

Os compósitos de WC resultantes da substituição do Co por Fe não são dos mais promissores, apesar do ferro formar um eutético ternário com o WC a apenas 1143°C, o que a nível industrial resultaria em economias energéticas muito significativas, uma vez que seria possível sinterizar estes compósitos a aproximadamente 1200°C, ou seja menos 200°C que o principal compósito usado nas indústrias de metais duros (WC-Co).

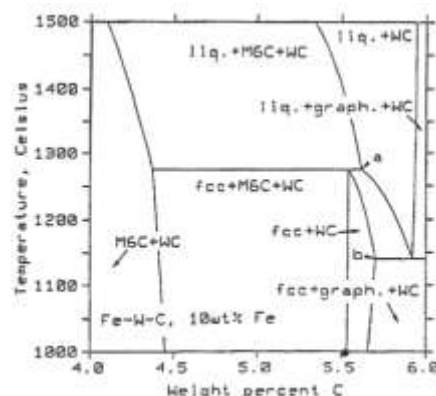
Contudo os compósitos à base de ferro apresentam a formação de carbonetos (fase- η) e propriedades mecânicas menos atractivas, comparativamente com o WC-Co²².

Frequentemente ocorre segregação devido à grande diferença entre o ponto de fusão do ferro (1535°C) e a temperatura eutética (1143°C), que não ocorre no sistema WC-Co, pois esta diferença é menor²³. O ferro dissolve aproximadamente 7.5% pp de WC, à temperatura eutética²³, o que é um valor muito baixo quando comparado com a quantidade de WC dissolvido no eutético com o Co (10-22% pp de WC) a 1320°C²³.

A sinterização de uma liga WC com composição estequiométrica e 10%pp ligante pode ser possível dentro do campo de duas fases WC+líquido, se a temperatura for superior a 1400°C (Figura 2.6). No entanto, durante o arrefecimento da composição estequiométrica esta entra dentro do campo trifásico WC+M₆C+Fe(FCC), o que levará à formação da fase M₆C.

Na figura 2.6 está representado o diagrama de fases do sistema W-C-Fe, para uma percentagem ponderal de 10%Fe.

Figura 2.6 - Secção vertical do diagrama de fases W-C-Fe, calculada para 10%pp de Fe. O símbolo sólido (•) no eixo das composições indica a composição estequiométrica. Os pontos referenciados com a e b definem respectivamente os conteúdos de carbono mínimo e máximo das composições que se encontram no estado das duas fases FCC+WC, após a solidificação²⁴.



2.4.2. Sistema W-C-Fe-Ni

A aplicação individual de ferro ou níquel, como substituintes do Co são opções a ter em conta, mas com algumas reservas, porque contrariamente ao sistema WC-Co, a composição produzida pela mistura de WC estequiométrico com qualquer um daqueles elementos para teores comumente usados, 10-20%pp, não resulta numa estrutura simples de duas fases, WC e fase ligante CFC após arrefecimento até a temperatura ambiente²⁶. No caso do ferro, como já foi dito no ponto anterior, a sinterização é possível, ocorrendo contudo a formação da fase frágil (M_6C), durante o arrefecimento. No caso do níquel ocorre a situação oposta, uma vez que à temperatura de sinterização a composição estequiométrica, fica dentro do campo de duas fases WC+líquido, mas durante o arrefecimento dá-se a precipitação de grafite²⁶.

Uma vez que cada um destes constituintes tende para um lado do diagrama, começou a estudar-se a possibilidade destes dois elementos juntos formarem um ligante viável para o cobalto. No entanto, quando se procede à substituição do Co pelo ligante Fe-Ni, as composições após o arrefecimento que resultam apenas em WC+CFC, não coincidem necessariamente com a razão estequiométrica do WC¹⁸. Por ser desconhecida esta situação, as investigações iniciais não produziram os melhores resultados, apresentando as peças finais propriedades mecânicas pouco satisfatórias.

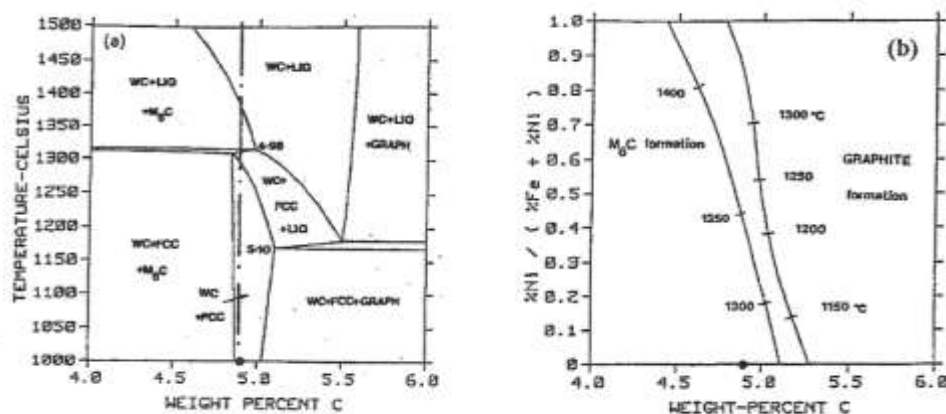


Figura 2.7 - a) Secção vertical do diagrama de fases W-C-Fe-Ni, calculada para uma quantidade Fe+Ni=20%pp, numa proporção Fe:Ni=3:1. A composição estequiométrica, encontra-se representada pela linha tracejada.
b) Curvas mostrando a composição de uma mistura de WC+líquido em equilíbrio com CFC+ M_6C (esquerda) e CFC+grafite (direita), para uma composição Fe+Ni=20%pp²⁷. A composição estequiométrica deste sistema está representada pelo ponto (*).

Na figura 2.7 é apresentado o diagrama de fases do sistema W-C-Fe-Ni, calculado para um conteúdo de liga Fe+Ni=20%pp, numa razão Fe:Ni=3:1, que servirá de base para as seguintes comentários.

Agnes²⁷ observou em 1957 que se o conteúdo de carbono excedesse o da composição estequiométrica utilizada, se obtinham boas propriedades, mais propriamente na substituição de Co por ligas Fe-Ni “sobrecarbonizadas” com Fe:Ni=3:1.

Moskowitz et al^{28,29} estudou o efeito das adições de 25% Fe+Ni na proporção Fe:Ni=3:1 ao WC. Com este trabalho verificou que o aumento do conteúdo de Ni diminui a necessidade de

excesso de carbono para evitar a formação da fase M_6C . Segundo este autor, as propriedades satisfatórias de peças de WC com ligas Fe-Ni, estão associadas à inexistência de fase- η (M_6C) e grafite nos sinterizados²⁸. Deste ponto de vista conclui-se que à temperatura de sinterização, a composição do sistema se deve encontrar na região do diagrama de fases WC+líquido e que, durante o arrefecimento, a sua composição caía na região do diagrama WC+CFC, não precipitando desta forma grafite ou M_6C ³⁰.

Pode ver-se no diagrama da figura 2.7 a), que uma composição estequiométrica de WC, com Fe+Ni=20%pp, quando sinterizada acima de 1310°C irá precipitar fase- η . Embora durante o arrefecimento esta mistura entre no campo de duas fases WC+CFC(Fe+Ni), a fase- η formada à temperatura de sinterização não será dissolvida, permanecendo numa forma metaestável a baixas temperaturas. Uma forma de evitar a formação de fase- η à temperatura de sinterização será adicionar quantidades de carbono de forma a obter uma composição entre 5.0 e 5.1% de carbono para esta composição com 20% de ligante, garantindo desta forma que não ocorre precipitação de fase- η ou de grafite.

A figura 2.7 b) representa uma projecção das temperaturas do sistema W-C-Fe-Ni nas áreas que resultam na formação de grafite ou fase- η em equilíbrio com a fase líquida, durante a sinterização ou respectivo arrefecimento³⁰. A zona do meio, representa as composições mais favoráveis, onde nenhuma grafite ou fase- η precipita.

Quando se reduz a quantidade de ligante (Fe+Ni) do compósito, a região de interesse (onde não precipita grafite nem fase- η), fica consideravelmente mais estreita. Na figura 2.8 a) e b) apresenta-se um diagrama W-C-Fe-Ni, calculado para uma quantidade de ligante Fe+Ni=10%pp e Fe:Ni=1:1.

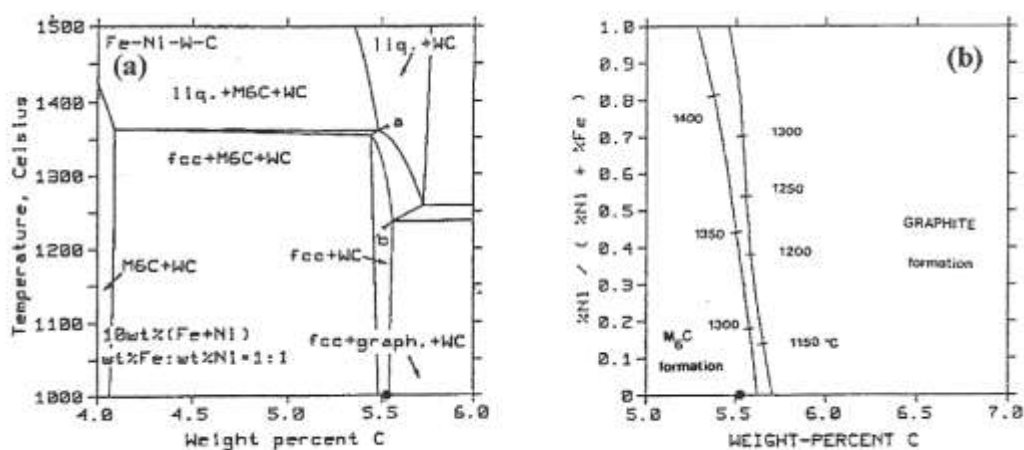


Figura 2.8 - a) Secção vertical do diagrama de fases W-C-Fe-Ni, calculada para uma quantidade Fe+Ni=10%pp, numa proporção Fe:Ni=1:1.

b) Curvas mostrando a composição de uma mistura de WC+líquido em equilíbrio com CFC+ M_6C (esquerda) e CFC+grafite (direita), para uma composição Fe+Ni=10%pp³⁰. A composição estequiométrica deste sistema está representada pelo ponto (*).

As informações neste sistema quaternário são ainda incompletas, não estando incluídas nas curvas calculadas por Guiliemet^{24,30} algumas fases de carboneto. Contudo estas fases já foram

detectadas, nomeadamente a fase de carboneto $M_{12}C$ que se pode formar a baixos valores de carbono e elevado conteúdo de Ni, o carboneto M_4C e o M_2C .

De forma a clarificar esta secção, enunciam-se de seguida as principais observações feitas por Guiliernet^{24,30}:

- 1) a substituição de cobalto por níquel não altera significativamente a largura da região de duas fases, contudo movimenta-a para uma região de composições com conteúdos de carbono inferior.
- 2) quando se aumenta o conteúdo de Ni, verifica-se um aumento apreciável da temperatura de equilíbrio das quatro fases.
- 3) a adição de ferro em vez do níquel, provoca não só uma diminuição na temperatura *liquidus* e um estreitamento da largura da região de duas fases WC+CFC, tal como uma deslocação da região favorável para conteúdos de carbono superiores.
- 4) o uso de uma liga Fe+Ni com percentagens de Ni superiores a 50%, possibilita a fixação da região de composições da zona favorável (WC+CFC) numa localização aproximadamente centrada na composição estequiométrica.

2.5. Investigação prévia em compósitos do sistema W-C-Fe-Cr-Ni

O aço inoxidável é uma das alternativas possíveis para a substituição do Co como ligante nos carbonetos de WC. Para promover a densificação do compósito, o ligante deve satisfazer os seguintes requisitos:

1. ter solubilidade tanto para o W como para o C, e molhar o WC;
2. formar um eutético com o W e o C a temperaturas relativamente baixas;
3. possuir uma diferença de temperaturas entre o eutético e o ponto de fusão do WC, o mais elevada possível;
4. não ter afinidade para formar outros carbonetos.

Autores como Meredith e Milner³¹ estudaram o efeito de pequenas adições (1% vol) de vários elementos na densificação de WC a 1400°C, concluindo que apenas os metais do grupo do ferro apresentam uma densificação eficiente, sendo o cobalto o mais eficiente seguido do ferro (figura 2.9). Os aditivos efectivos, em termos de densificação, foram aqueles nos quais o carboneto tem alguma solubilidade, tal como se tinha avançado nos requisitos apresentados acima.

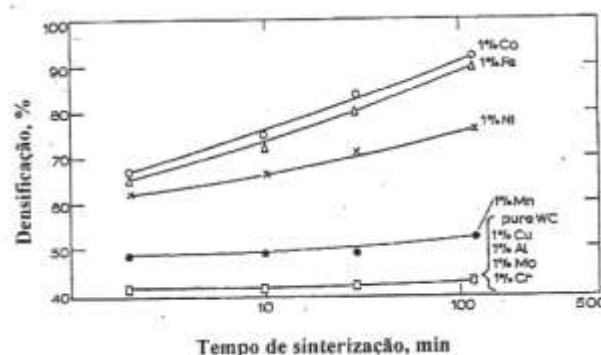


Figura 2.9 – Efeito da adição de 1% vol. de pós metálicos na densificação do WC a 1400°C³¹.

O cobalto, utilizado amplamente a nível industrial, dissolve 10-20%pp de WC à temperatura eutética (1320°C)²³, enquanto o ferro apenas dissolve 7.5%pp de WC à temperatura eutética (1143°C). Esta solubilidade do WC no ferro pode ser aumentada adicionando níquel. O aço inoxidável apresenta neste ponto uma vantagem já que a sua composição se apresenta numa proporção que permite obter esta melhoria na solubilidade.

O níquel tem um ponto de fusão de 1453°C³¹ que é inferior ao do cobalto, 1495°C³¹, mas a temperatura do eutético ternário é superior (1342°C)²⁰, quando comparada com o eutético formado pelo cobalto com o WC (1280°C). No entanto, o níquel apresenta-se entre os ligantes que melhor densificam o WC, apenas superados pelo ferro e cobalto do mesmo grupo. A sinterização do níquel com WC apresenta, porém, desvantagens tais como os tempos de sinterização elevados, que levam à precipitação de grafite na estrutura, proveniente dos cadinhos de grafite (esta precipitação pode ser minimizada preparando composições deficitárias em carbono³¹). Também a volatilização do níquel às temperaturas de sinterização constitui um problema a ter em conta nestes sistemas.

Os ligantes ricos em ferro têm como já foi anteriormente apresentado a grande vantagem de apresentarem um eutético com o WC a baixa temperatura. A boa sinterabilidade apresentada pelos compósitos de WC com Fe-Ni, assim como as boas propriedades mecânicas, capazes de competir com as do WC-Co, tornam este sistema bastante atractivo para estudos mais aprofundados^{12,23,31}. Adições de outros elementos como o Cr ou carbono foram ainda estudados a fim de melhorar as propriedades finais das peças^{12,16}.

A atmosfera de sinterização para o processamento dos compósitos WC-Fe foi estudada por Wiswanadham¹², tendo concluído que a atmosfera em vácuo é melhor que a de H₂ pois, desta forma, é possível obter um controlo superior da composição final dos compactos. A taxa de transferência de oxigénio e carbono entre a atmosfera e os carbonetos cementados é muito baixa. Com este estudo referenciou também que as perdas de carbono dependem essencialmente de duas variáveis: a velocidade de aquecimento e a pressão parcial de oxigénio durante o ciclo de sinterização.

O mesmo autor¹² efectuou estudos da cinética de sinterização do compósito WC-10%pp (7.8Fe:2.2Ni), com vários conteúdos de carbono. Os estudos foram realizados num dilatómetro a temperaturas superiores a 1400°C, sendo retiradas as seguintes observações:

1. Verificou-se em todas as composições uma densificação e retracção consideráveis durante o estado sólido, que em algumas composições correspondeu a mais de 60% de retracção volúmica;
2. A temperatura de formação de fase líquida variou de 1290 a 1320°C, dependendo do conteúdo de carbono.
3. As perdas foram devidas principalmente à pressão parcial de oxigénio.

Com base nos estudos realizados por Wiswanadham pode afirmar-se que os mecanismos de sinterização do sistema WC-(Fe,Ni) são equivalentes aos verificados por Meredith e Milner³¹ no sistema WC-Co.

González³² estudou um sistema muito semelhante ao anterior, diminuindo apenas a quantidade de Ni. Assim, com uma composição de WC-10%pp (9Fe:1Ni) e adições de carbono até 3.5%pp do ligante verificou que a diminuição da percentagem de níquel baixou a temperatura de formação da fase líquida, assim como as adições de carbono e que estas mesmas adições de carbono contribuíam positivamente para aumentar a densidade final das amostras.

Farooq et al.³³ foram pioneiros nos estudos de WC com aço inoxidável. Usaram várias percentagens de aço inoxidável 316 AISI (16-18Cr, 10-14Ni, 2Mn, 1Si) entre 6 e 12% pp. A sinterização destas composições foi efectuada entre 1300 e 1480°C, dependendo da percentagem de ligante, em atmosfera de H₂ e em cadinhos de grafite. Verificaram que na composição com mais ligante (12%) se obtiveram densidades relativas finais superiores, próximas de 100%. Estes carbonetos obtidos estavam desprovidos de porosidade e de fases de carboneto frágeis. De referir que o controlo da formação de fase- η por Farooq T. foi feito com recurso a adições de carbono.

Farooq T.³³ apresentou os primeiros resultados das propriedades obtidas pela sinterização de compactos de WC com aço inoxidável. Na tabela 2.5, apresentada abaixo, reportam-se as propriedades mecânicas e estruturais dos compactos preparados por Farooq T. Estes compactos não apresentavam fase- η e a microestrutura apresentava um tamanho médio de grão de 4.5 μ m. Comparativamente com os resultados apresentados na tabela 2.4 relativos a compósitos de WC-Co com granulometrias próximas das usadas no estudo anterior, os compósitos com aço apresentam geralmente valores de tenacidade e de dureza superiores aos dos compósitos de WC-Co, para os mesmos teores de ligante.

Tabela 2.4 – Propriedades dos compactos WC-Co preparados por Chermant J.L.³⁴.

% Ligante	\bar{G} (μ m)	% Fase- η	HV 30	K _c (MPa m ^{1/2})	Ref.
6	2.2	0	1600	8.8	[34]
10	2.2	0	1300	11	[34]
15	2.2	0	1150	14	[34]

Tabela 2.5 – Propriedades dos compactos WC-aço inoxidável 316 preparados convencionalmente por Farooq T.³³

% Ligante	\bar{G} (μ m)	% Fase- η	HV 30	K _c (MPa m ^{1/2})	Ref.
6	4.1	0	1458	10.6	[33]
9	4.5	0	1398	11.4	[33]
12	5.1	0	1300	12.9	[33]

Tabela 2.6 – Propriedades dos compactos WC-aço preparados a partir de pós revestidos por Fernandes C.¹⁷

% Ligante	\bar{G} (μ m)	% Fase- η	HV 30	K _c (MPa m ^{1/2})	Ref.
5.9	3.0	17	1840	9.7	[17]
9.3	3.5	5	1400	12.8	[17]
6.0	4.3	0	1570	9.8	[17]

Na tabela acima estão apresentados resultados de um estudo recente efectuada por Fernandes C.M. no qual foi usada a técnica inovadora para deposição do aço em partículas de

WC. Esta técnica é denominada de pulverização catódica. Os pós revestidos por esta técnica apresentam segundo Fernandes C.M.¹⁷ partículas com a superfície revestida com ligante metálico de aço inoxidável, o que torna a distribuição de ligante no pó de WC bastante mais uniforme do que nos pós processados convencionalmente. Para além disso, a estrutura do ligante é nanométrica o que aumenta a reactividade dos pós. Os pós revestidos apresentaram um bom comportamento na prensagem, não sendo necessário o uso comum de parafina para conferir resistência mecânica aos compactos. Estes pós apresentam também uma boa sinterabilidade, superior à dos obtidos por mistura convencional: atingem-se valores de densificação elevados ($\geq 95\%$ da densidade teórica) a temperaturas inferiores às necessárias para densificar os pós preparados convencionalmente. Nos compactos de WC sinterizados com ligantes ricos em ferro é comum o aparecimento de uma fase denominada M_6C , caracterizada por alguns autores²⁸ como sendo dura e frágil e com influência negativa na tenacidade à fractura dos compactos. A formação desta fase é favorecida nos pós revestidos em consequência da elevada reactividade do revestimento metálico na superfície das partículas³⁵. Numa análise comparativa das tabelas 2.5 e 2.6 verifica-se que esta fase não parece apresentar, de todo, o efeito negativo reportado por Moskowitz D.²⁸.

Os resultados do trabalho de Fernandes C.M. foram os principais motivadores para a realização do presente estudo, uma vez que os resultados reportados das propriedades mecânicas são equivalentes e até superiores aos observados em compósitos de metal duro actualmente comercializados. Contudo, como a técnica de revestimento de partículas por pulverização catódica não está ainda em fase de aplicação industrial e, dado o grande interesse tecnológico dos resultados obtidos nos pós revestidos, o presente trabalho pretende investigar as propriedades mecânicas de compósitos de WC-aço 304, preparados a partir de pós processados por mistura convencional, e averiguar, mais sistematicamente, o efeito da fase- η nas propriedades. Este estudo reveste-se de grande interesse industrial, já que a procura de novos ligantes para o WC é um tópico actual e é, por isso, feito com a colaboração de uma empresa produtora de metal duro, a Durit.

2.6. Bibliografia

- [1] *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Properties, Characteristics, Processing and Applications; Westwood, New Jersey, U.S.A. (1996).
- [2] R. Riedel, *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Volume 2; Wiley-VCH; Weinheim, Germany; 2000.
- [3] Han D. B. and Mecholsky Jr. J. J. Fracture-Behavior of Metal Particulate-reinforced WC-Co composites. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 1991; 144 (Oct.): 293-302.
- [4] Han D. B. and Mecholsky Jr. J. J. Strength and Toughness Degradation of Tungsten Carbide-Cobalt Due to Thermal-Shock. *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 73 (12): 3692-3695.
- [5] Gusev A. I. and Kurlov A.S.; Tungsten Carbides and W-C phase diagrams. *Inorganic Materials* 2006; 42 (2): 121-127.
- [6] Gustafson P.; *Materials Science Technology*. 2 (1986) 653.
- [7] ASM Handbook, Volume 1; Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys; Metals Handbook; 1990; 1979-1983.
- [8] ASM Specialty Handbook, Stainless Steels; ASM international; 1994; 2-12
- [9] Sintered Metallic and Ceramic Materials; Sintered High-Alloy Ferrous Materials; No. 3.2; (2001).
- [10] Silva A. L.C. e Mei P. R.; Aços e Ligas Especiais; Edgard Blücher; 2ª Edição; 2006; 407-442.
- [11] Pastor H., Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux* 1997: 1537-1552.
- [12] Viswanadham R. K. and Lindquist P. G.; Transformation-Toughening in Cemented Carbides: Part I. Binder Composition Control. *Metallurgical Transactions A* 1987; 18A: 2163-2173.
- [13] Prakas L., H Polleck H. Thummler F. and Walter P.; The influence of the binder composition on the properties of WC-Fe/Co/Ni; *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1981; 14: 225-68.
- [14] Ekemar S. Lindholm L. and Hartzell T. Aspects on Nickel as a binder metal in WC-based cemented carbides; *Proc. 10th Plansee Seminar – Metallwerk Plansee* 1981; 1: 477-824.
- [15] Penrice T. W.; Alternative binders for hard metals; *Carbide and Tool Journal* 1988; 20 (4):12-15.
- [16] Cooper R., Manktelow S.A. Wonf F. and Collins L.E.; The Sintering characteristics and properties of hard metal with Ni-Cr binders; *Materials Science and Engineering A-(Structural Materials Properties Microstructure and Processing)* 1988; A105-106: 269-273.

- [17] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T., Fernandes J.V., Composites from WC powders sputter-deposited with iron rich binders, *Ceramics International*, 2009: 1617-1623
- [18] Fernandes C.M., Senos A.M.R. Vieira M.T., Particle surface properties of stainless steel-coated tungsten carbide powders. *Powder Technol* 2006; 124-9.
- [19] Fernandes C.M. Senos A.M.R., Vieira M. T., Sintering of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel. *Int J Refr Metals Hard Mater* 2003; 21: 147-54.
- [20] Raghunathan S., Caron R. and Sandell P.; Tungsten Carbide Technologies; *Advanced Materials & Processes* 1996; 4: 21-23.
- [21] Guiliemet A.F.; Use of Phase Diagrams calculations in selecting the composition of Fe-Ni bonded WC Tools; *International Journal of Refractory & Hard Metals* 1987; 6(1): 24-27.
- [22] Pallock C. B. and Stadelmaier H. H.; The Eta Carbides in the Fe-W-C and Co-W-C Systems; *Metallurgical Transactions* 1970; 1: 767-770.
- [23] Upadaya G. S. and Bhaumik S. K.; Sintering of submicron WC-10 wt% Co Hard Metals containing nickel and iron; *Materials Science and Engineering A-(Structural Materials Properties Microstructure and Processing)* 1988; A105-106: 249-256.
- [24] Guillmet A.F.; The Co-Fe-Ni-W-C Phase Diagram: A thermodynamic Description and Calculated Sections for (Co-Fe-Ni) Bonded Cemented WC Tools; *Zeitschrift-fur-Metallkund* 1989; 80 (2):83-94.
- [25] Moskowitz D., Ford M. J. and Humenik M. High-Strength Tungsten Carbides; *International Journal of Powder Metallurgy* 1970; 6(4): 55-64.
- [26] Uhrenius B.; On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides; *Int J Refr Metals Hard Mater* 1997; 15:139-149.
- [27] Agte C.; Entwicklung der Hartmetalltechnik in der DDR; *Neue Hutte* 1957; 9(537): 544.
- [28] Moskowitz D., Ford M.J. and Humenik M.; High-Strength Tungsten Carbides; *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1970;5:225-234.
- [29] Moskowitz D.; Abrasion Resistant Iron-Nickel Bonded Tungsten Carbide.; *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1977;10:543-551.
- [30] Guillermet A.F.; An assessment of the Fe-Ni-W-C Phase Diagram; ; *Zeitschrift-fur-Metallkund*; 1987; 78(3): 165-71.
- [31] Meredith B. and Milner D. R. Densification Mechanisms in the Tungsten Carbide-Cobalt system; *Powder Metallurgy* 1976 (1):38-45.
- [32] González R., Echeberría J., Sánchez J. M. and Castro F.; WC-(Fe,Ni,C) hardmetals with improved toughness through isothermal heat treatments; *Journal of Materials Science* 1995; 30(13):3435-3439.
- [33] Farooq T, Davies TJ. Tungsten Carbide hard metals cemented with ferroalloys. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 1991; 27 (4):347-355.

[34] Chermant J.T., Osterstock F.; Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science* 1976; 11: 1939-51.

[35] Fernandes C.M., Senos A.M.R. Vieira M.T., Controlo f eta carbide formation in tungsten carbide powders sputter-coated with (Fe/Ni/Cr), *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 25 (2007) 310-317.

3. Procedimento Experimental

Neste ponto será apresentada uma caracterização dos pós de partida usados no trabalho, assim como uma explicação detalhada dos processamentos usados na preparação das misturas e pastilhas. Realizar-se-á, por fim, a descrição da caracterização final das amostras obtidas, através de técnicas de caracterização cristalográfica, morfológica, química e mecânica.

3.1. Materiais

Neste trabalho foram usados dois pós principais, sendo estes, o carboneto de tungsténio (WC) e o aço inoxidável. O carboneto de tungsténio foi fornecido pela empresa Durit, Metais Duros, Lda., localizada em Albergaria a velha. Quanto ao pó de aço foi fornecido pela empresa Goodfellow, referenciado como AISI 304 (Fe/Cr18/Ni8). Na tabela 3.1 são apresentadas as características fornecidas no site da Goodfellow do pó de aço inoxidável usado.

Tabela 3.1 - Características do aço inoxidável AISI 304 à temperatura ambiente

Composição química* (%pond.)	18 (Cr), 2 (Mn), 8 (Ni), 0,08 (C)
$G_{DRL}^{(b)}$ 50% (μm)	22.0
Densidade teórica* (g.cm^{-3})	7.9
Temperatura de Fusão* ($^{\circ}\text{C}$)	1400-1455
Resistência à tracção* (MPa)	460-1100
Dureza(Brinell)*	<60
Coefficiente de expansão térmica (20-100 $^{\circ}\text{C}$)* ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	18.0

(*Goodfellow website.)

O aço inoxidável AISI 304 pertence à família dos aços inoxidáveis austeníticos, que são essencialmente ligas ternárias ferro – cromo – níquel, neste caso com 18%Cr e 8%Ni, como se pode verificar na tabela acima. Estão também presentes em percentagem residual elementos como Mn, Si, P e S. Apresenta uma estrutura cúbica de faces centradas e pode ser endurecido através do trabalho a frio. O aço foi fornecido na forma de pó, com granulometria inferior a $45\mu\text{m}$ e um diâmetro médio de partícula de $22\mu\text{m}$.

3.2. Processamento dos pós

O processamento dos pós pode ser dividido em quatro etapas principais, sendo estas a mistura, a prensagem, a sinterização e o HIP (prensagem isostática a quente), pela respectiva ordem. Neste tópico abordar-se-á cada uma destas etapas de processamento.

3.2.1. Mistura/Homogeneização

A mistura é a primeira destas quatro etapas, visando sobretudo a homogeneização da composição WC+Fe/Cr/Ni. Estes dois pós apresentam granulometrias distintas, devendo ser homogeneizadas ao máximo de forma a facilitar o processo de sinterização e a reprodutibilidade em termos de propriedades. A mistura foi feita em meio líquido, usando isopropanol.

Colocam-se as respectivas quantidades de pó de WC e aço inoxidável numa cuba de inox, juntamente com bolas de metal duro e, por fim, adiciona-se o isopropanol. A mistura é feita num moinho planetário que realiza um movimento de rotação e translação por um período de 4h+2h a 150 rpm, servindo as quatro primeiras horas para homogeneizar a mistura. Ao fim das 4 horas adiciona-se 1.5% pp de parafina e submete-se mais 2 horas para dispersar a parafina na suspensão.

Após esta mistura seca-se a suspensão numa estufa a 60°C, durante 24h, depois procede-se à desaglomeração num almofariz de aço e peneiração do pó num peneiro com uma abertura de malha de 63µm.

3.2.2. Prensagem

A prensagem do pó é uma das etapas importantes no processamento de pós, uma vez que quanto melhor for a compactação das amostras, maior e mais uniforme deve ser a densidade relativa obtida em verde. Este parâmetro tem um impacto decisivo no processo de densificação da amostra e consequentemente na densidade relativa final, que se pretende bastante elevada.

As pastilhas em verde foram prensadas uniaxialmente (prensa hidráulica *CARVER Laboratory Press – Model C*) num molde com um diâmetro de 10mm a uma pressão de 190MPa, durante 60s. Estas condições de prensagem tinham sido já previamente estabelecidas num trabalho anterior¹.

Uma vez que as pastilhas não estavam a atingir valores de densidade após sinterização suficientemente elevados, procedeu-se à prensagem isostática a frio (Stansted Fluid Power Ltd.) das pastilhas com vista a aumentar a sua densidade em verde. Assim as pastilhas após prensagem uniaxial, foram prensadas isostaticamente a 330MPa durante 10 minutos, verificando-se valores mais elevados entre 1-3%, na densidade relativa em verde, relativamente às pastilhas apenas com prensagem uniaxial.

3.3. Sinterização

Das quatro etapas de processamento de pós, a sinterização apresenta-se como uma das mais importantes, com mais variáveis a controlar como a velocidade de aquecimento, tempo e

temperatura de patamar e pressão dentro do forno. O estudo destas variáveis havia já sido feito em trabalhos anteriores do grupo¹ e, por isso, foram aqui considerados, tendo sido apenas feitas pequenos testes de temperatura e tempo de sinterização tendo em conta que os estudos feitos foram para sinterizações de compactos de pós revestidos, que têm uma maior reactividade.

As amostras foram sinterizadas num forno de *SUPER KANTHAL* (temperatura máxima de 1650°C) tubular e vertical da *Termolab*, com um controlador PID (proporcional, integral e derivativo) da *Eurotherm*. Foi acoplado a este forno um sistema de vazio (*Criolab*, Equipamento Criogénico e de Laboratório, Lda), que é constituído por uma bomba de vazio primário *ALCATEL*, um medidor de pressão 917 *Pirani*, válvula de agulha e todo o restante sistema de tubos, tampas em latão e O'rings da *ALCATEL*. O tubo de trabalho é, tal como está apresentado na figura abaixo (figura 3.3), em alumina. Para medir a temperatura de sinterização com maior precisão foi usado um termopar Pt/Pt13%Rd, colocado em contacto com a base do porta-amostras. De forma a obter uma atmosfera de sinterização redutora, optou-se pelo uso de um porta-amostras fechado, em grafite. Tanto a pressão dentro do tubo de sinterização, como a temperatura de sinterização foram continuamente monitorizadas com a ajuda de um registador de 2 canais *Kipp & Zonen*.

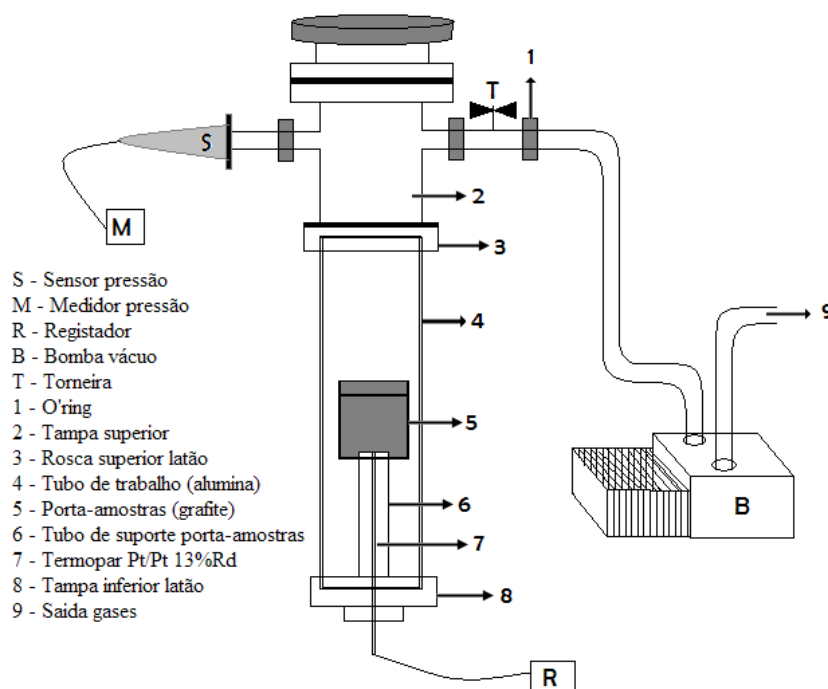


Figura 3.3 - Esquema do interior do forno e circuito de vazio.

Ligado directamente à parte superior do sistema de vácuo está um anel de aço que é constantemente refrigerado com água corrente, de forma a reter a parafina volatilizada durante a sinterização, e não permitir que chegue à bomba de vazio. Este circuito deve ligar-se, sempre que a temperatura no tubo de sinterização seja superior a 500°C, altura em que se verifica a volatilização da parafina.

Começou por afinar-se as condições de trabalho, testando o circuito de vazio, para detectar fugas eventuais. Depois desta afinação conseguiu atingir-se valores de pressão de vácuo na ordem de 1Pa à temperatura ambiente e 10 Pa às temperaturas de sinterização, 1300 – 1550°C.

A pressão usada durante a sinterização situou-se no intervalo entre 20 – 30 Pa e a temperatura de sinterização numa gama de 1440 – 1525°C. Na tabela seguinte sumarizam-se os ciclos térmicos usados para sinterizar os vários compósitos de WC+ Fe/Cr/Ni.

Tabela 3.2 - Ciclos térmicos de sinterização.

Temperaturas de sinterização (°C)	1440-1525 °C
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Velocidade de arrefecimento*	10°C/min
Tempo de sinterização (patamar)	1 - 2 h
Pressão	$10\text{Pa} \leq P \leq 30\text{Pa}$

* O forno não dispõe de arrefecimento forçado pelo que apenas arrefece a 10°C/min até aproximadamente 500°C, fazendo depois um arrefecimento natural até à temperatura ambiente.

No que diz respeito ao arrefecimento do forno, é feito desde a temperatura de sinterização até aproximadamente 500°C a 10°C/min, seguindo depois de acordo com a curva de arrefecimento natural do forno. O circuito de refrigeração e a bomba de vácuo são mantidos em funcionamento até aos 500°C.

3.4.Prensagem Isostática a Quente (HIP)

A prensagem isostática a quente é um método vulgarmente usado na metalurgia de pós para densificar as peças, eliminando a sua porosidade fechada. Uma vez que na etapa de sinterização, os valores de densidade relativa que se atingiram foram no máximo de 94%, foi necessário recorrer a esta técnica para obter densificações até perto de 100%.

Esta etapa de prensagem em HIP foi realizada na Durit a 1400°C a uma pressão de 60MPa, num ciclo de duração total de 9h.

3.5.Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica das amostras foi feita de uma forma qualitativa (difracção de raios-X) e semi-quantitativa (análise de Rietveld). Identificaram-se as fases cristalográficas presentes na amostra assim como a percentagem de cada uma dessas fases na amostra, através de uma análise do espectro de difracção de raio-X (DRX) com o método de Rietveld, como seguidamente se descreve.

3.5.1. Análise qualitativa (DRX)

A análise estrutural qualitativa foi realizada num aparelho de difracção de raios-X *RIGAKU*, ligado a um sistema de controlo e aquisição de dados, comandado por um

processador. Este processador está ligado a um computador com um sistema de recolha e tratamento de dados denominado Jade 8, que tem integrado uma base de dados com fichas de indexação para determinação das fases cristalográficas ICDD³.

O feixe de raios-X é gerado numa ampola e vai passando por uma fenda de dispersão automática que controla a abertura de saída do feixe, de forma que este incida na amostra varrendo uma gama de ângulos $\theta - 2\theta$. A ampola onde são produzidos os raios-X apresenta um filamento em cobre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$) onde é aplicada uma tensão de 40KV gerando uma corrente de 30 mA. Possui ainda um sistema de aumento de resolução dos difractogramas, com base numa melhoria de sinal através da eliminação parcial da radiação proveniente dos efeitos de fluorescência de raios-X que podem ocorrer em paralelo com a difracção. Esta melhoria é possibilitada por um cristal monocromador de grafite entre a amostra e o cintilador.

Para realizar a análise qualitativa das amostras em volume, desfizeram-se as amostras em pó, com a ajuda de um almofariz de aço, e de seguida passou-se o pó num peneiro com uma malha de 75 μm . Foi então realizado o ensaio de difracção de raios-X nas condições apresentadas de seguida:

- Ângulos de varrimento entre 10-60° (2 θ)
- Tempo de passo de 0.02s
- Velocidade de varrimento de 3.00 (2 θ /s)

3.5.2. Análise semi-quantitativa (Rietveld)

A análise semi-quantitativa das amostras foi feita através de um software de análise estrutural geral denominado GSAS⁴, que utiliza como princípio o método de Rietveld⁵. O método de Rietveld parte de um espectro de difracção de raios-X, sendo depois inseridos os factores da estrutura de cada fase parametrizados e obtendo-se a diferença entre as intensidades observadas e calculadas através do cálculo pelo método dos mínimos quadrados.

O GSAS, embora utilize os princípios do método Rietveld, apresenta-se mais sofisticado, calculando as fases presentes em termos de fracções ponderais. Esta análise foi feita neste trabalho considerando-se apenas as fases WC e Fe₃W₃C e desprezando as fases minoritárias (Fe- α e Fe- γ).

3.6. Caracterização morfológica e granulométrica de pós

3.6.1. Microscopia electrónica de varrimento (MEV)

A microscopia electrónica de varrimento é largamente utilizada para análise da microestrutura dos materiais, permitindo obter imagens de alto contraste topográfico ou elementar, consoante o modo de observação, e sendo usados para o primeiro caso electrões secundários e para o segundo electrões retrodifundidos. O MEV utilizado é da marca Hitachi, modelo SU-70 (figura 3.4), tem um potencial de aceleração de electrões máximo de 30 kV, e uma resolução de 1 nm a 15 kV. É um MEV analítico e de alta resolução, equipado com detectores de electrões secundários e retrodifundidos e microanálise de dispersão de energia de raios-X/EDS.



Figura 3.4 – Microscópio electrónico de varrimento Hitachi SU 70.

A preparação das amostras para observação em MEV é trabalhosa e algo demorada. Inicia-se com a colocação das pastilhas sinterizadas num suporte feito com uma mistura de araldite com endurecedor numa proporção de 4:1 respectivamente. Deixa-se o suporte secar na estufa a 40°C, durante 24 h.

Após este processo, inicia-se a fase de desbaste das amostras, que começa por um desbaste em lixas com grãos de carboneto de silício. São usadas lixas com granulometrias variadas, começando pela P350, passando pela P500 e P1000 e terminando na P1200. O acabamento superficial é feito nos panos com a ajuda de uma suspensão com partículas de diamante de 6 μm e 1 μm .

O suporte das amostras é posteriormente colado a suporte metálico, com cola de carbono e é feito um fio condutor desde as amostras até ao suporte metálico de forma a garantir a condutividade da amostra. Leva-se à estufa a secar a 40°C, durante 12h.

Dependendo da fase que se quer revelar para observação em MEV, é necessário fazer um ataque às amostras com Murakami's (10g de NaOH; 10gr $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 100ml de H_2O). Para visualizar a fase- η , faz-se um ataque de 2 segundos, e para visualizar as fronteiras de grão do WC faz-se um ataque de 2 min.

Por fim, é feita uma deposição de carbono por evaporação para assegurar a condutividade de toda a amostra.

3.6.2. Distribuição granulométrica (Coulter)

A análise da distribuição granulométrica dos pós foi efectuada pela técnica de difracção de raios laser. O aparelho usado para efectuar a análise foi um Coulter, que realiza o teste com o pó numa suspensão aquosa. O facto deste aparelho apenas funcionar com soluções aquosas dificultou a análise dos pós, uma vez que o carboneto de tungsténio, tem tendência a aglomerar quando em meio aquoso. Esta aglomeração é tanto maior quanto menor for a granulometria do pó.

3.6.3. Adsorção gasosa (BET)

A área superficial específica (S_w) dos pós de WC foi determinada por adsorção gasosa de N_2 pelo método BET (isotérmica de Brunauer-Emmett-Teller). A análise foi efectuada num aparelho da marca *MICROMERITES – Gemini 2370 V5*.

3.6.4. Determinação da densidade

A densidade das amostras foi determinada tendo em conta características como o peso, diâmetro e espessura de cada amostra calculando-se assim o volume geometricamente.

Para calcular a densidade relativa das amostras é necessário ter em conta a sua densidade teórica, densidade esta que varia consoante a densidade das fases nela presentes. Assim a densidade teórica das amostras é calculada segundo a seguinte equação:

$$d_{\text{teórica amostra}} = \frac{1}{\sum \left(\frac{W_i}{r_i} \right)}$$

sendo W_i a concentração dos constituinte em fracção ponderal e r_i a densidade teórica de cada constituinte. Tendo em conta esta equação calculou-se a densidade teórica dos pós para as composições nominais usadas durante este trabalho e que se apresentam na tabela seguinte:

Tabela3.4 - Densidade teórica das composições ($d_{\text{aço inoxidável}}=7.93 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{WC}}=15.58 \text{ g/cm}^3$)

Composição	% Ligante	$d_{\text{Teórica}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
MC-1	6	14.7
MC-2	8	14.5
MC-3	10	14.2
MC-4	12	14.0
MC-5	15	13.6

3.7. Caracterização química

A caracterização química das amostras sinterizadas foi feita por dois métodos:

- Na análise morfológica no MEV com um sistema acoplado de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que permite ver a distribuição elementar na amostra, assim como quantificar aproximadamente a percentagem de elementos presentes.
- Por análise elementar de espectroscopia de plasma por acoplamento induzido (ICP) num equipamento ICP Jobin Yvon Activa-M.

3.7.1. Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva é uma técnica acoplada ao MEV. É um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias de raios-X, marca Bruker, modelo QUANTAX 400. Este sistema permite obter rapidamente uma quantificação elementar *in-situ* da amostra. O aparelho possui uma sensibilidade de 1000 ppm, tendo contudo uma baixa precisão na quantificação de elementos leves, como o carbono e o oxigénio.

Verificou-se alguma dificuldade na obtenção de resultados EDS nas amostras deste trabalho, uma vez que todas elas contêm tungsténio que provoca fluorescência quando emitidos os raios-X, interpondo-se com o espectro de outros elementos, como o crómio e o níquel.

3.7.2. Análise elementar por espectroscopia de plasma por acoplamento induzido (ICP)

A análise elementar por ICP é uma técnica analítica para determinações quantitativas elementares, baseada nos princípios da espectroscopia atômica. Esta técnica permite teoricamente uma análise quantitativa de qualquer elemento, excepto árgon, mas apenas aproximadamente 70 elementos apresentam resultados ditos fiáveis. As amostras podem estar na forma sólida, líquida ou gasosa, contudo a maioria das amostras são analisadas na forma líquida, como solução aquosa. Este equipamento (Jobin Yvon Activa-M) permite obter resultados quantitativos para elementos presentes na amostra em quantidades na ordem de partes por bilião.

Foram analisadas por este método as amostras com melhores resultados ao nível da densidade relativa final, com o fim de averiguar a quantidade de ligante após o processo de sinterização. Começou por submeter-se as amostras a uma dissolução em ácido nítrico e fluorídrico, procedendo-se depois à análise no aparelho já referenciado, nas seguintes condições:

- Potência: 1000W
- Caudal de gás: 14dm³/min
- Caudal de nebulização: 1cm³/min.

3.8.Caracterização das propriedades mecânicas

3.8.1. Dureza

A dureza é uma propriedade característica de materiais sólidos, que expressa sua resistência a deformações permanentes e está directamente relacionada com a força de ligação dos átomos.

A dureza de um material é avaliada verificando a capacidade de um material penetrar o outro, denominando-se de ensaio de penetração. Existem vários tipos de ensaios para proceder à medição da dureza num dado material, sendo sempre necessário adequar o processo ao material que se pretende caracterizar. Os métodos usados para a medição da dureza apresentam-se na seguinte tabela:

Tabela3.5 - Ensaios dureza normalizados

Dureza	Materiais
Brinell	Metais
Rockwell	Metais
Meyer	Metais
Vickers	Metais, Cerâmicas
Knoop	Metais, Cerâmicas
Shore	Polímeros, Elastômeros, Borrachas
Barcol	Alumínio, Borrachas, Couro, Resinas
IRHD	Borrachas

Na maior parte dos ensaios de dureza normalizados aplica-se lentamente uma determinada carga ao indentador que o faz penetrar perpendicularmente à superfície do material que se pretende ensaiar (figura 3.5). Depois de fazer a indentação, retira-se o indentador e pode então calcular-se a dureza empiricamente ou ler o valor no mostrador da máquina, obtida pelas dimensões de indentação.

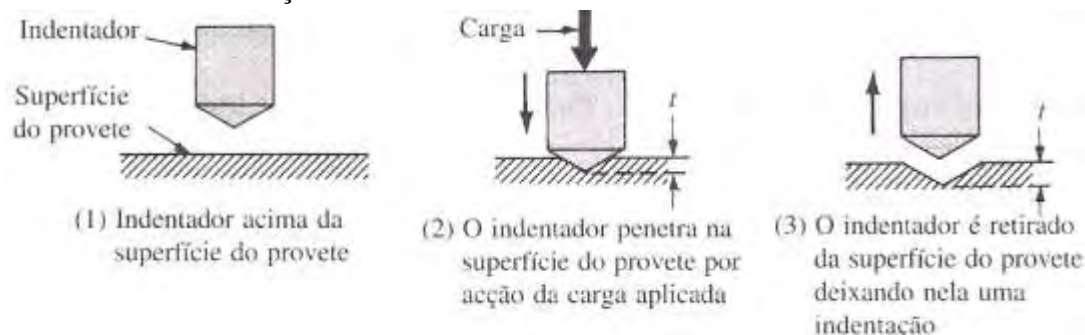


Figura 3.5 – Etapas da medida de dureza com um indentador de diamante. A profundidade t , determina a dureza do material.

O valor da dureza deriva da medição da resistência do material à deformação plástica e à fractura. A dureza nos carbonetos sinterizados é medida geralmente pelo método de Vickers usando a indentação com uma pirâmide de diamante (HV), ou pelo método de Rockwell-A (HRA) usando um cone de diamante⁶. Neste trabalho foi utilizado o método de Vickers com uma pirâmide de diamante, pois fornece uma escala contínua de dureza, medindo todas as gamas de valores de dureza numa única escala.

A dureza pode ser afectada pela composição (i.e. fracção volúmica de ligante) e pelos parâmetros microestruturais tais como a porosidade, tamanho de grão, contiguidade e ligante livre. Quando se aumenta o tamanho de grão, o conteúdo de ligante, contiguidade dos grãos e o ligante livre, a dureza do material tende a diminuir⁶. Por outro lado, a dureza nos carbonetos aumenta com a diminuição do tamanho de grão e da quantidade de ligante livre.

O ensaio de dureza Vickers foi realizado com o auxílio do equipamento (Ficherscope H100), tendo sido realizados em média 10 ensaios de indentação Vickers (HV30) em cada amostra, com uma carga de 293N.

3.8.2. Tenacidade à fractura por indentação

Com base nas fissuras criadas pela indentação no ensaio de dureza, é possível calcular a tenacidade do material à fractura bastando, para tal, aplicar o método de Palmqvist. A tenacidade é uma medida da quantidade de energia que um material pode absorver antes de fracturar. A fractura de um material inicia-se onde a concentração de tensões é mais elevada, como por exemplo a extremidade de uma fenda aguçada. A tenacidade à fractura é dada pela medida do factor de tensão crítica, denominado por K_{IC} , que indica a resistência do material à fractura na presença de fissuras. Este método é bastante vantajoso, uma vez que permite uma comparação de materiais com bastante facilidade, bastando realizar o ensaio de penetração com um durómetro e um microscópio óptico.

Outra vantagem do método é a pequena área necessária para realizar o ensaio. O cálculo da tenacidade é baseado nas dimensões das fissuras (l) provocadas pela indentação (tal como relatado acima), tendo em conta a carga aplicada (P).

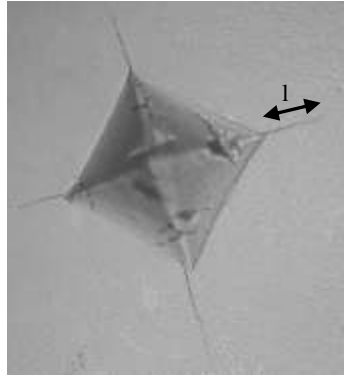


Figura 3.6 - Fissuras criadas por uma indentação de Vickers, (l - comprimento da fissura)

Quando as fissuras se desenvolvem apenas a partir dos cantos da indentação (figura 3.6) são chamadas de fissuras de Palmqvist. Materiais de elevada tenacidade apresentam geralmente fissuras do tipo Palmqvist. A equação para o cálculo da tenacidade à fractura de um dado material pode ser obtida por três métodos diferentes.

O primeiro considera as fissuras medianas, que se entendem como fissuras que se geram debaixo da indentação. O segundo método considera as fissuras Palmqvist, como fissuras semi-elípticas, e por fim o terceiro método baseado na técnica empírica “curve-fitting”. Estes três métodos têm expressões que permitem calcular a tenacidade à fractura de um material. No entanto, apresenta-se apenas aqui as expressões usada neste trabalho que foram desenvolvidas por Shetty⁸(equação 1.1) e Ponton⁷(equação 1.2), usando como base a técnica de “curve-fitting”, da qual resultam as seguintes equações;

$$K_{IC} = 0.0889 \sqrt{\frac{H_V \times P}{4l}} \quad (1.1)$$

$$K_{IC} = 0.087 \times \sqrt{HW} \quad (1.2)$$

Na expressão desenvolvida por Ponton o H é a dureza e o $W=P/L_T$, onde P é a carga aplicada e L_T o comprimento total das fissuras criadas pela indentação. Na expressão simplificada de Shetty, H_V representa também a dureza Vickers, P a carga aplicada na amostra e l o comprimento total da fissura de Palmqvist.

A medição do comprimento das fissuras e a preparação da superfície das amostras são os factores que mais influenciam na determinação do K_{IC} pelo método de Palmqvist. Outra falha do método de Palmqvist é o facto de se assumir a ausência de tensões residuais à superfície⁹.

De forma a obter os valores necessários nas expressões acima para calcular a tenacidade à fractura, foram realizados neste trabalho em média 10 ensaios de indentação Vickers (HV30) em cada amostra, com uma carga de 293N. Posteriormente foi medido o comprimento total das fissuras formadas nos quatro cantos de cada indentação num microscópio óptico (Zeiss, Jenaphot 2000) com uma ampliação de 400x. Calculou-se por fim a média das 10 indentações para cada amostra.

3.9. Bibliografia

- [1] Fernandes C. Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungsténio revestidos com aço inoxidável, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade de Aveiro, 2002.
- [2] Larson F.G., Hong J., Goodson R. and Voytek M.; Hot isostatic pressing of cemented carbides; *International Journal of Refractory & Hard Metals* 1984; 3(1):30-34.
- [3] *International Center for Diffraction Data*; Pennsylvania, USA; (1996).
- [4] Larson A. C. and Von Dreele R. B., LAUR 86-748 Report. *Los Alamos National Laboratory*, 1990.
- [5] ASM HANDBOOK – *Materials Characterisation*; 9th Edition; Vol. 10; USA; (1992).
- [6] Kang K.Y., Roemer J.G. and Ghosh D.; Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques; *Powder Technology* 2000; 108:130-136.
- [7] Ponton C.B. and Rawlings R.D., Vickers indentation fracture toughness test; Part 1; Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations; *Materials Science and Technology* 1989; 5: 865-872.
- [8] Shetty D.K., Wrigth I.G., *et al*. Indentation fracture of WC-Co cermets. *Journal of Materials Science* 1989; 20: 1873-1882.
- [9] EHMG WINTEREV Toughness testing of hardmetals. *Powder Metallurgy* 2004; 47(4):15-16.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo do trabalho apresentar-se-ão os resultados ao nível dos pós e misturas, passando pelos processos de prensagem e sinterização e terminando na caracterização dos compactos densos obtidos. Esta apresentação dos resultados será acompanhada por uma discussão crítica dos mesmos de modo a atingir a sua compreensão e as conclusões úteis para futuros desenvolvimentos na área.

4.1. Caracterização dos pós

A fim de saber as características microestruturais, tamanho de grão e fases presentes no pó de WC usado durante o trabalho foram feitos ensaios que permitiram obter dados suficientes para ter estas características. Apresenta-se na tabela seguinte um sumário das características do pó de WC que se descrevem seguidamente.

Tabela 4.1 - Características físicas do pó de WC.

Fases (DRX)	α -WC
Densidade teórica a 20°C (g/cm ³)	15.63
$S_{w, BET}^{(a)}$ (m ² /g)	0.1196 \pm 0.0003
$G_{BET}^{(b)}$ 50% (μ m)	12.21

a) Área superficial específica determinada por BET.

b) Diâmetro médio de partícula a 50% de distribuição.

O WC apresenta uma morfologia de partículas aproximadamente esférica e nodular como se pode observar nas imagens de MEV apresentadas na figura 4.1. As partículas são constituídas por agregados densificados¹.

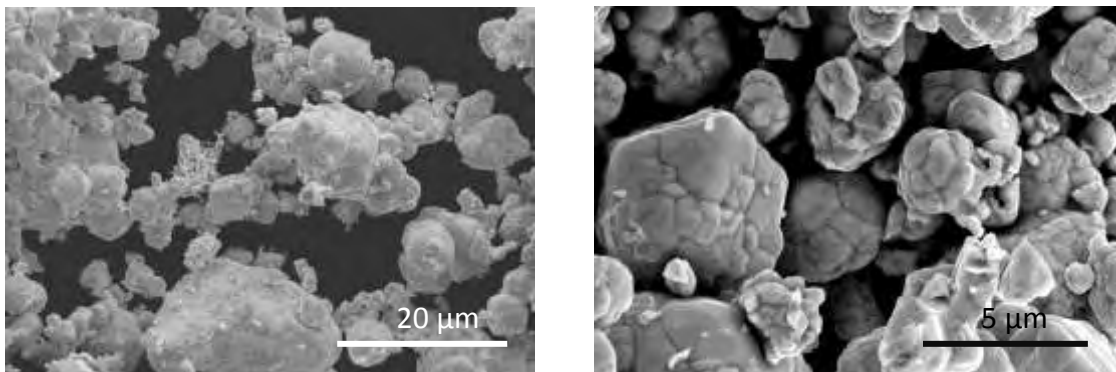


Figura 4.1 – Morfologia das partículas do pó de WC (MEV).

Foi feita também uma distribuição de tamanho de partícula, apresentado na figura 4.2, verificando-se que o pó tem um tamanho de partícula entre ≈ 5 e 30 μ m. O tamanho médio de partícula, assumindo-o a 50% (pp.) de distribuição é de 12.21 μ m (tabela 4.1).

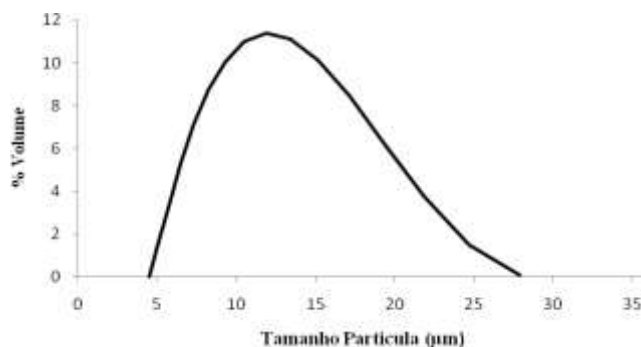


Figura 4.2 – Distribuição do tamanho de partícula do pó de WC.

A área superficial específica do pó de WC, determinada por BET é de $0.1156 \text{ m}^2/\text{g}$, tabela 4.1.

Como referido na introdução existem três fases cristalinas que podem ocorrer no carboneto de WC, sendo estas α -WC, a fase mais comum e abundante, W_2C que é um subcarboneto também denominado β -WC, ou ainda o γ - WC_{1-x} , instável e que se forma apenas acima de 2530°C . No pó usado, verificou-se apenas a presença de fase α -WC, como demonstra o difractograma obtido por DRX da figura 4.3.

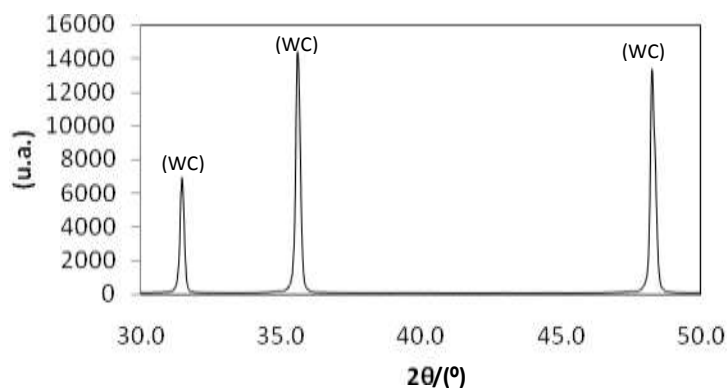


Figura 4.3 – Diagrama DRX do pó de WC.

Foram formuladas várias composições com este pó de WC e pó de aço inoxidável 304 AISI com as características dadas na página 26. Variou-se a quantidade de ligante entre 6–15%pp do ligante. Posteriormente, foram feitas composições com adições de carbono de 0.1 e 0.3 %pp em composições com 12% ligante. A tabela 4.2 apresenta várias composições devidamente discriminadas.

Tabela 4.2 - Composição de todas as misturas efectuadas

Mistura	WC (%pp)	Aço Inoxidável (% pp)	C (%pp)
MC-1	94.0	6	-
MC-2	92.0	8	-
MC-3	90.0	10	-
MC-4	88.0	12	-
MC-5	85.0	15	-
MCC-1	88.0	11.9	0.1
MCC-2	87.8	11.9	0.3

Os pós de WC que apresentavam inicialmente uma morfologia esférica e nodular apresentaram, após mistura no moinho planetário, partículas de forma angular, como se pode ver na imagem seguinte, figura 4.4.

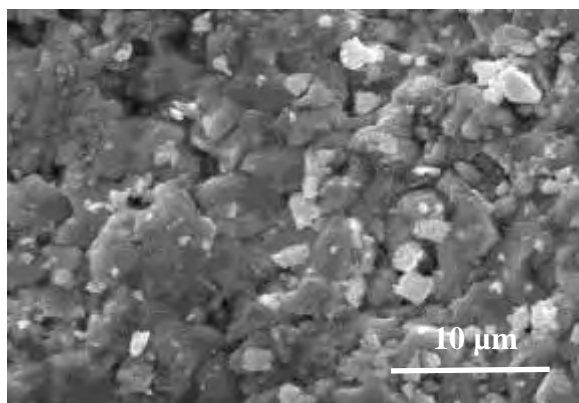


Figura 4.4 - Composição MC-5 após mistura. Imagem obtida em MEV.

Esta alteração de morfologia pode ser facilmente explicada pela colisão das partículas durante o processo de mistura, que contribui não só para a homogeneização da mistura, mas também para a diminuição do tamanho de partícula com fractura irregular das mesmas.

4.2.Prensagem

A prensagem foi um dos processos que se revelou de grande importância para atingir uma densificação elevada das amostras, após sinterização. Iniciou-se a conformação com uma única etapa de prensagem uniaxial a 190 MPa, mas verificou-se que, com uma etapa adicional de prensagem isostática a 330MPa, durante 10 min, se pode aumentar entre 1-3% a densidade em verde dos compactos. A representação gráfica da % de compactação em função da quantidade de ligante para os dois tipos de procedimentos está presente na figura 4.5.

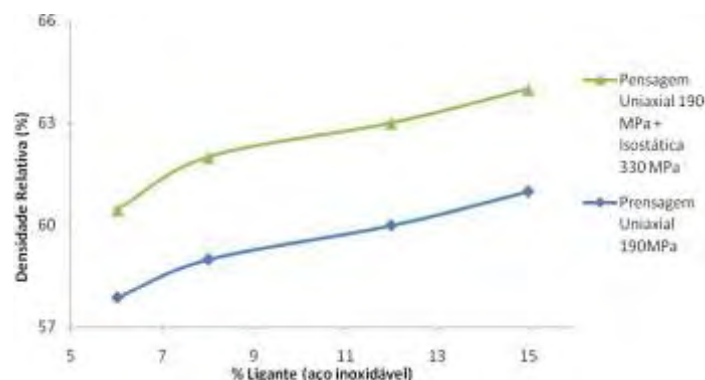


Figura 4.5 - Representação gráfica da densidade relativa dos compactos em verde, em função da percentagem de ligante.

Pela análise da representação gráfica observa-se que a prensagem isostática permite obter ganhos significativos na densidade do compacto em verde. Outro facto que se constata da análise do gráfico anterior é o aumento da percentagem de compactação com a quantidade de ligante. Como o ligante é um material dúctil pode ter deformação plástica durante a aplicação de pressão e favorecer, dessa forma, a compactação dos pós.

4.3. Sinterização

A sinterização dos compactos representou um grande desafio durante este trabalho, sendo necessário realizar vários ciclos em cada mistura para se obterem as melhores condições de sinterização. Fixou-se a pressão entre 20 - 40 Pa e o tempo de patamar em 2h com base em estudos realizados anteriormente².

Variou-se a temperatura de acordo com a quantidade de ligante, sendo a temperatura de sinterização mais baixa correspondente ao compósito com maior percentagem de ligante e a temperatura mais elevada ao compósito com menor quantidade de ligante. Apresenta-se na tabela 4.3 as várias composições e as correspondentes condições de sinterização, assim como os respectivos valores de densidade relativa e perdas de peso durante a sinterização.

Tabela 4.3 - Condições de sinterização das várias amostras e resultados relativamente às perdas de peso e densidades relativas obtidas antes do HIP.

Amostras	Ligante (%)	$\rho_{\text{(verde)}} (\%)$	$T_{\text{(max. Sinterização)}} ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{(relativa)}} (\%)$	Perda Peso (%)
MC-1	6	60	1525	93	0.0
MC-2	8	62	1500	92	0.0
MC-3	10	61	1475	93	2.0
MC-4	12	63	1440	93	6.0
MC-5	15	64	1440	94	5.6
MCC-1	11.9	62	1415	96	4.0
MCC-2	11.9	63	1415	100	5.0

Em todas as sinterizações é esperada uma perda de peso mínima de 1.5%, correspondente à parafina que volatiliza na gama dos 550-650°C. Valores de perdas superiores podem ser atribuídos à friabilidade dos compactos prensados (estas perdas ocorrem no manuseamento das amostras antes da sinterização, mas só são contabilizadas após esta etapa) e

à volatilização de alguns componentes normalmente provenientes do ligante às temperaturas de sinterização.

Com o objectivo de minimizar as perdas de ligante durante a sinterização saturou-se a atmosfera de sinterização com ligante, adicionando uma pequena quantidade de pó de aço inoxidável na base do cadinho de grafite. Isto pode explicar o facto dos compactos MC-1 e MC-2 não apresentarem perdas de peso. No caso das amostras MC-4, MC-5, MCC-1 e MCC-2 as perdas são mais significativas, devendo-se este fenómeno sobretudo à maior quantidade de ligante nas amostras o que torna mais difícil controlar a volatilização do ligante, mesmo usando temperaturas de sinterização mais baixas. Apresenta-se no gráfico da figura 4.6 as perdas de peso durante a sinterização em função da percentagem de ligante inicial na amostra.

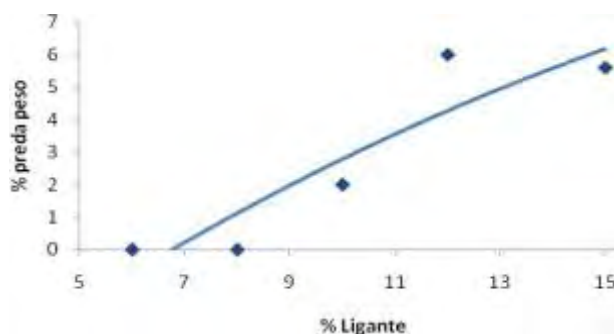


Figura 4.6 - Representação das perdas de peso em função da quantidade de ligante inicial nas sinterizações realizadas.

A fim de densificar mais as amostras foi efectuado um HIP que permitiu obter densidades finais relativas superiores a 96%. O HIP representou uma etapa de grande importância pois foi durante o ciclo de HIP, sob pressão de 60 MPa e temperatura de 1400°C durante aproximadamente 1h, que se reduziu a porosidade fechada remanescente na amostra após o ciclo de sinterização convencional. Na imagem gráfica da figura 4.7 apresenta-se a densidade relativa das amostras após a sinterização convencional e após o ciclo adicional de HIP.

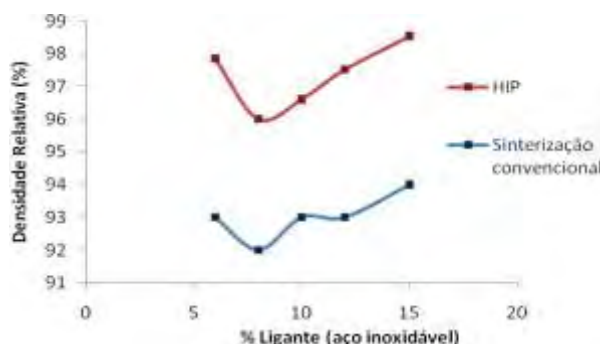


Figura 4.7 - Representação da densidade obtida após sinterização convencional e após ciclo adicional de HIP, em função da percentagem de ligante inicial na amostra.

Analisando o gráfico anterior é possível identificar um aumento da densidade relativa das amostras entre 4 e 5% após o ciclo adicional de HIP. De uma maneira geral, compactos que apresentem uma densidade em verde elevada na figura 4.5 densificam mais do que compactos que tenham uma baixa densidade em verde. Também a percentagem de ligante na amostra tem um papel decisivo, facilitando a difusão da matéria por difusão no estado líquido.

4.4. Caracterização dos compactos sinterizados

A caracterização dos compactos sinterizados divide-se em quatro partes, sendo estas a caracterização química, que contempla o ensaio ICP, para quantificar os elementos presentes em cada amostra, a caracterização microestrutural e cristalográfica, que visa fazer uma análise da morfologia e da estrutura das fases presentes e por fim, os ensaios mecânicos para aferir a dureza e a tenacidade. Estes resultados serão devidamente interpretados e discutidos.

4.4.1. Caracterização química

A etapa de caracterização das amostras iniciou-se com um ensaio quantitativo elementar por ICP no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Com este teste pretendeu verificar-se a quantidade de ligante remanescente nas amostras sinterizadas.

Tabela 4.4 - Resultados da análise elementar por ICP.

Amostra	Cr (%pp)	Fe (%pp)	Ni (%pp)	W (%pp)	Total (Fe+Ni+Cr) (%pp)	Dif. para inicial (%pp)
MC-1	1.2	5.4	1.5	85.3	8.0	+2.0
MC-2	1.4	6.6	1.3	83.1	9.3	+1.3
MC-3	1.6	6.9	1.8	83.6	10.2	+0.2
MC-4	1.7	8.4	1.7	81.4	11.8	-0.2
MC-5	1.8	8.2	1.8	81.2	11.7	-3.3

Na análise da tabela anterior verifica-se que não é fácil efectuar um controlo do ligante presente nas amostras de forma a conservar a quantidade inicial. O método usado de saturar a atmosfera dentro do cadinho com ligante como forma de controlar as perdas tem um efeito positivo quando a pressão em equilíbrio dentro do cadinho criada pela volatilização do pó de aço é suficiente para evitar a perda do ligante incorporado nas amostras. O pó de aço inoxidável colocado no cadinho tem uma área superficial específica superior ao aço contido na amostra, levando desta forma à sua volatilização preferencial à temperatura de sinterização, o que pode criar uma pressão em equilíbrio suficientemente elevada para evitar a volatilização do aço das amostras. Contudo, este método não foi totalmente eficaz, tendo em conta que a quantidade de ligante colocada no cadinho não foi controlada, o que permitiu obter resultados satisfatórios em algumas amostras e menos satisfatórios noutras. Nas amostras MC-3 e MC-4 foi conseguido manter aproximadamente a quantidade inicial de ligante na amostra. Já no caso das amostras MC-1 e MC-2, a quantidade de aço colocada no cadinho foi demasiado elevada, fazendo com que o aço da atmosfera condensasse penetrando nas amostras, levando assim a um ganho de

ligante nas mesmas. Por fim, na pastilha MC-5, a quantidade de aço inoxidável colocada no cadinho para saturar a atmosfera não foi suficientemente elevada para impedir a volatilização de algum ligante das amostras.

Na amostra MC-4 verificou-se uma perda de peso significativa (6%pp, tabela 4.3) que não correspondeu directamente à perda de ligante, uma vez que a percentagem de ligante na amostra se manteve praticamente constante. Desta forma a perda de peso na amostra MC-4 deve ter sido causada por perdas de material durante o manuseamento em verde.

Na tabela seguinte apresenta-se a % ponderal dos principais elementos constituintes do ligante das amostras (aço inoxidável) no total destes elementos, após sinterização.

Tabela 4.5 – % ponderal dos principais elementos metálicos (Cr, Fe, Ni) no total destes elementos, após sinterização (dados obtidos por ICP).

Amostra	Cr (%pp)	Fe (%pp)	Ni (%pp)
MC-1	14.3	67.5	18.2
MC-2	14.5	71.2	14.4
MC-3	15.3	67.3	17.2
MC-4	14.7	70.8	14.1
MC-5	15.3	69.5	15.3

Tendo em conta na análise da tabela 4.5, que a % ponderal inicial de Cr, Fe e Ni no aço inoxidável AISI 304 era 74.4-Fe, 18.4-Cr, 8.2-Ni, facilmente se verifica que houve uma flutuação na estequiometria dos elementos, onde o Ni foi o elemento que mais sofreu alteração. Estas flutuações devem ter origem nas diferenças nas pressões de vapor de cada elemento.

Para uma temperatura de 1450°C, calculou-se com as equações apresentadas em anexo (pág. 58) as pressões de vapor para o Fe, Cr e Ni. A pressão de vapor calculada para o Fe é de 1.4 Pa, para o Ni de 0.5 Pa e para o Cr de 65Pa. Numa primeira análise verifica-se que o Cr é o elemento com uma pressão de vapor bastante mais elevada, 2 ordens de grandeza o que indica que será o elemento a volatilizar em maior quantidade. Comparando as estequiometrias inicial e final dos elementos verifica-se que as diferenças nas pressões de vapor entre o Cr e os outros dois elementos (Fe, Ni) deram origem a uma variação significativa nas percentagens ponderais finais dos elementos.

4.4.2. Caracterização cristalográfica

A caracterização cristalográfica foi efectuada por DRX em amostras em pó que foram desaglomeradas após a sinterização convencional. Este ensaio permitiu identificar as fases presentes em cada amostra, assim como quantificar estas fases pelo método de Rietveld. Apresentam-se, de seguida, os resultados obtidos nas amostras MC-2, MC-4 e MC-5 respectivamente.

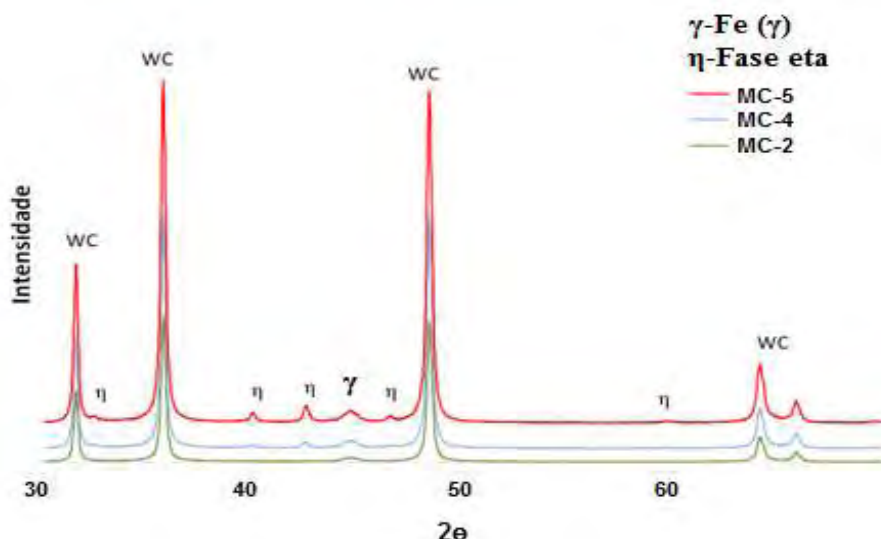


Figura 4.8 - Análise cristalográfica às misturas MC-2 (8% ligante), MC-4 (12%ligante), MC-5 (15%ligante).

Apenas são apresentados os resultados de DRX destas três amostras, pois os restantes eram muito semelhantes e seguiam as mesmas tendências, sendo os difratogramas das amostras MC1 e MC-3 idênticos ao da amostra MC-2 representado. Analisando a figura 4.8 verifica-se a existência de pelo menos 3 fases, sendo estas WC, $(M,W)_6C$ (fase- η) e Fe- γ . Com o aumento da percentagem de ligante inicial na amostra, aumenta a intensidade dos picos da fase- η .

O aparecimento da fase $(M,W)_6C$ era já esperado uma vez que, de acordo com o diagrama de figura 2.8, uma amostra que sinterize a uma temperatura superior a 1370°C já vai precipitar fase- η . Como em todas as amostras se usaram temperaturas superiores a 1415°C, era então esperado o aparecimento desta fase. Quanto ao Fe- γ identificado no DRX, era também espectável visto que o aço inoxidável usado era um aço austenítico com 0.08% C. Para se observar a presença de Fe- α , teria de haver uma perda de carbono (descarbonatação), o que é pouco provável pois as amostras foram sinterizadas num cadinho de grafite de forma a evitar esse fenómeno.

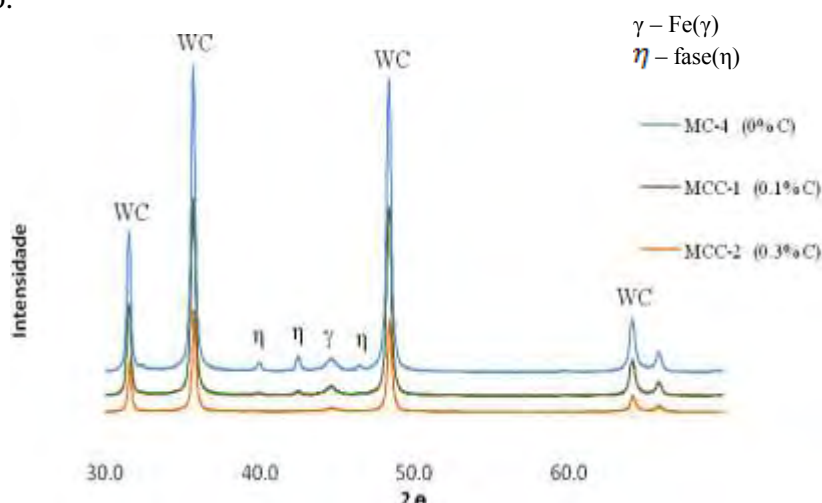


Figura 4.9 - Análise cristalográfica às misturas MC-4 (0% Carbono), MCC-1 (0.1% Carbono), MCC-2 (0.3% Carbono).

Na análise cristalográfica apresentada acima pretende ilustrar-se o efeito da adição de carbono na composição das fases em amostras com teores equivalentes de ligante inicial. Pela

análise do diagrama de fases apresentado na figura 2.8 verifica-se que uma pequena adição de carbono, para além do estequiométrico já presente nas amostras, desloca a composição para o campo FCC+ WC. Esta adição tem de ser pequena pois caso contrário, o sistema desloca-se para o campo WC+FCC+grafite, uma vez que a faixa FCC+WC deve ser estreita. Foi testado durante este trabalho esse controlo da fase- η com pequenas adições de carbono, apresentando-se desse estudo duas amostras: a MCC-1 que contém uma adição de 0.1 % pp de carbono e a amostra MCC-2 que sofreu uma adição de 0.3 %pp de carbono. Para efeito de comparação apresenta-se a amostra MC-4 que não apresenta qualquer adição extra de carbono, possuindo apenas o carbono estequiométrico (5.39% pp) na sua composição.

A análise dos difractogramas permite identificar facilmente o efeito do carbono na diminuição da fase- η , tal como era esperado. No caso da amostra MCC-2 não é possível identificar qualquer pico de fase- η , o que indica que para uma percentagem de carbono de 5.69 %pp a composição se encontra no campo FCC+WC.

Para quantificar o teor das fases cristalinas WC e fase- η , detectadas por DRX nas amostras sinterizadas, recorreu-se ao método de Rietveld, que consiste na análise de estrutura baseado na comparação de resultados da análise de difracção adquiridos com padrões. Esta análise é feita, com base nas fases maioritárias (WC e fase- η), desprezando a fase de Fe- γ .

Os resultados obtidos nesta análise para as várias amostras estão apresentados abaixo, na tabela 4.6 e figura 5.1. Os resultados apresentados encontram-se em percentagem ponderal, considerando a totalidade das duas fases WC e fase- η .

Tabela 4.6 - Resultados quantitativos da fase cristalina $(M,W)_6C$ detectada nos espectros de DRX.

Amostra	%Ligante inicial	%Fase- η
MC-1	6	n.d
MC-2	8	1.3
MC-3	10	1.3
MC-4	12	8.0
MC-5	15	12.0
MCC-1	11.9	4.0
MCC-2	11.9	n.d%

*n.d. - não detectável

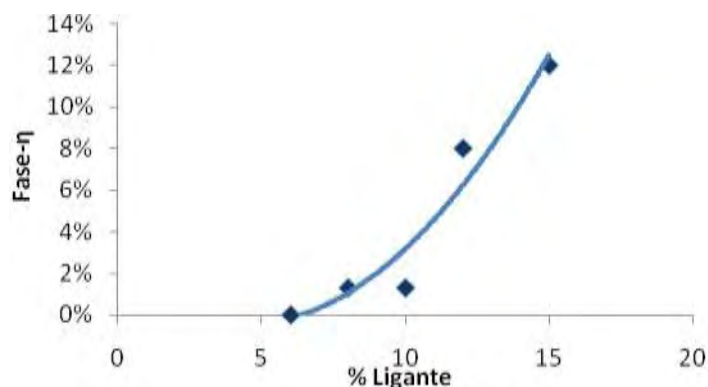


Figura 4.10 - Evolução da fase- η formada em função da percentagem inicial de ligante na amostra.

Analisando o gráfico acima verifica-se que para teores elevados de ligante se obtêm percentagens elevadas de fase- η . Este fenómeno explica-se pelo facto da quantidade de ferro disponível na amostra com 15% de ligante ser superior à quantidade nas amostras com 6% de ligante, e logo à partida as condições para a ocorrência de formação de precipitados $(M,W)_6C$ serem mais favoráveis. Por outro lado, nas amostras com menos ligante ($\leq 6\%$) é também provável a existência de alguma fase- η , mas as limitações técnicas da análise de DRX de não possuir precisão suficientemente elevada para detectar picos de fases presentes em quantidades inferiores a 2% (pp) (uma vez que a cristalinidade das fases em quantidades residuais é muito pequena, não sendo suficiente para reflectir as radiações para os receptores do aparelho) devem ser tidas em conta na análise da tabela 4.6 e figura 4.10.

A formação da fase-eta já foi estudada por alguns autores⁵ e isto permite saber que a sua formação se inicia a temperaturas relativamente baixas, nomeadamente a partir dos 750°C, ou seja antes da formação de fase líquida. Sabe-se, também, que estes carbonetos apresentam alguma dissolução na fase líquida a temperaturas elevadas, aproximadamente acima de 1200°C².

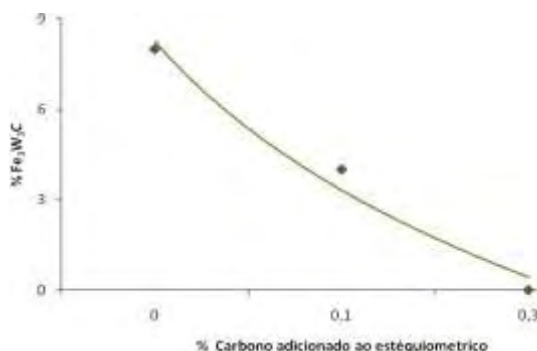
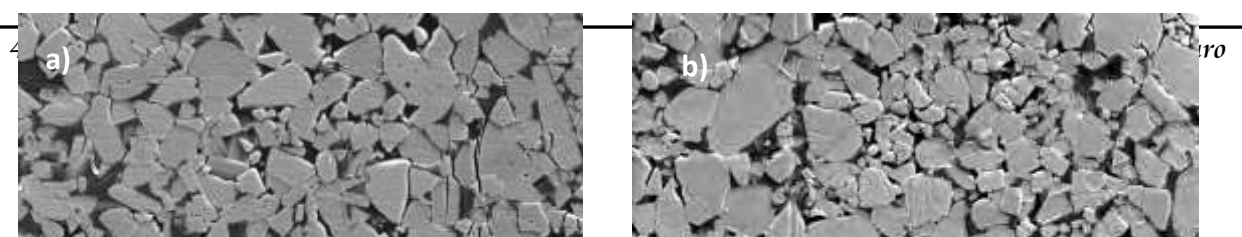


Figura 4.11 – Influência do carbono adicionado em (%pp) na quantidade de fase $(M,W)_6C$ formada.

A figura 4.11 ilustra claramente que o aumento da quantidade de carbono na composição, diminui a quantidade de fase $(M,W)_6C$ presente na amostra. Isto acontece porque ao aumentar a quantidade de carbono na amostra desloca-se o sistema no sentido da formação de WC + Fe + grafite, evitando a formação de fase- η .

4.4.3. Caracterização microestrutural

As amostras, após polimento e ataque químico, foram submetidas à análise microestrutural por MEV. São apresentadas, de seguida, algumas imagens das amostras analisadas em MEV, com um ataque químico conveniente para revelar as fronteiras de grão (fig 4.12).



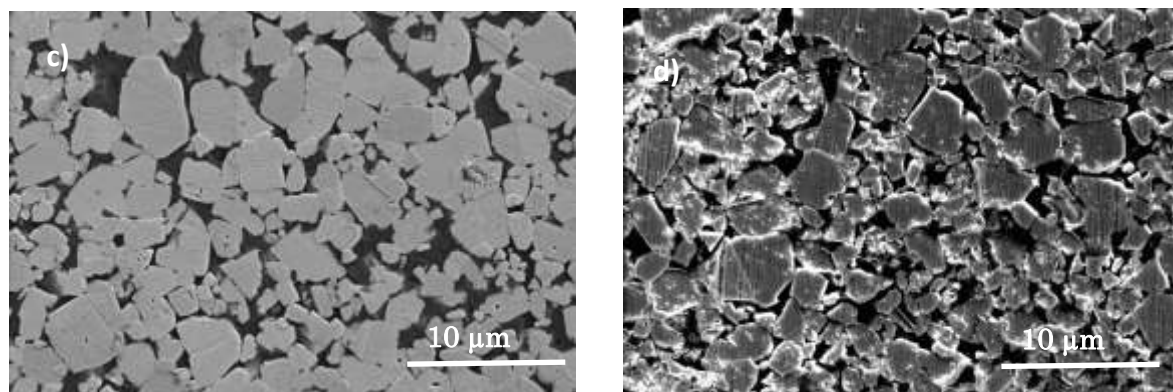


Figura 4.12 - Microestruturas das amostras de WC+Fe/Cr/Ni, com polimento e ataque químico de Murakami (2 min.) de forma a revelar as fronteiras de grão. a) MC-1, b) MC-4, c) MC-5, d) MCC-2.

Tal como foi visto no procedimento experimental, para se conseguir um ataque capaz de revelar as fronteiras de grão tem de se efectuar um ataque à superfície devidamente polida, durante 2 minutos com Murakami's. Numa primeira análise pode verificar-se que, aparentemente, o tamanho de grão não se altera em função da percentagem de ligante usada, o que é um resultado positivo pois grãos grandes implicam uma menor resistência mecânica do material. No que diz respeito à imagem 4.12 d) correspondente à amostra MCC-2 verifica-se, que a estrutura está muito contaminada e suja, o que dificultou o trabalho de contagem dos grãos. Esta sujidade ocorreu pois a adição do carbono foi feita por via seco, apenas com agitação mecânica durante uma hora, o que pode não ter levado a uma homogeneização perfeita. Devido a isto, mesmo após a sinterização permaneceram nas amostras aglomerados de grafite livres que foram atacados com o reagente Murakami, o que levou a uma contaminação da amostra com grafite. Na tabela seguinte apresenta-se o tamanho médio de grão de WC para as várias composições.

Tabela 4.7 - Tamanho médio de grão de WC das amostras após sinterização.

Mistura	Ligante (%)	$G_{\text{méd}} (\mu\text{m})$
MC-1	6	3.0 ± 0.4
MC-2	8	3.2 ± 0.3
MC-3	10	2.5 ± 0.3
MC-4	12	2.8 ± 0.4
MC-5	15	3.3 ± 0.5
MCC-1	11.9	2.4 ± 0.4
MCC-2	11.7	2.7 ± 0.3

Através da análise da tabela anterior pode concluir-se que o tamanho médio de grão é, dentro do erro experimental, equivalente em todas as amostras, independentemente da composição e da temperatura de sinterização. Embora o tamanho de grão inicial dos prensados não tenha sido avaliado, dadas as dificuldades experimentais inerentes (partículas do pó constituídas por aglomerados de grãos), os valores reduzidos de tamanho de grão dos sinterizados e a sua proximidade para diferentes condições de ciclos térmicos são indicativos de um crescimento de grão reduzido.

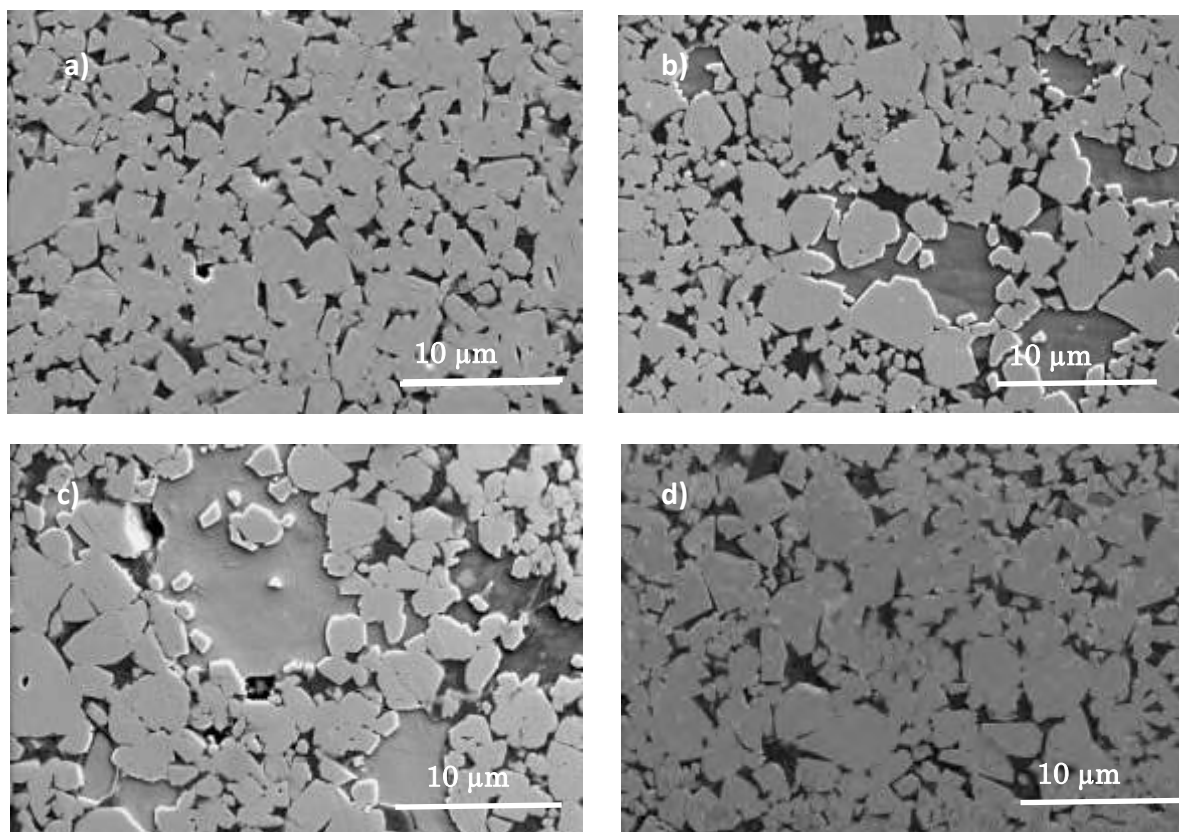


Figura 4.13 – Microestruturas das amostras de WC+Fe/Cr/Ni, com polimento e ataque químico de Murakami's (2 seg.) de forma a revelar a fase- η nas amostras. a) MC-1, b) MC-4, c) MC-5, d) MCC-2.

Através da análise das imagens MEV das amostras MC-4 e MC-5, apresentadas acima, é possível identificar as regiões onde se encontra a fase-eta. Quanto às amostras a) e d) não é visível a presença de fase-eta na sua microestrutura.

Na amostra MCC-2, tal como esperado, não se encontram vestígios de fase- η , levando a crer que o carbono teve o efeito desejado, controlando desta forma a precipitação de fase-eta.

Verifica-se que as amostras com elevada percentagem de ligante apresentam uma grande quantidade de fase-eta. Esta fase- η aparece na forma de *ilhotas* no meio dos grãos, tal como relatam alguns autores^{1,5}. A forma irregular da fase- η , visível nas figuras 4.13 b) e c), indica que se formou no aquecimento, nas regiões WC+ η e WC+L+ η .

Tendo em conta os diagramas de fases do sistema mais próximo, W-C-Fe-Ni⁴, (fig. 2.7) para uma sinterização acima de 1350°C de um compacto com uma composição estequiométrica

e uma percentagem $\text{Fe}+\text{Ni} = 20\% \text{pp}$ numa proporção de 3:1, verifica-se que esta composição irá precipitar um carboneto M_6C . Este carboneto, formado no caso do presente trabalho $(\text{W},\text{M})_6\text{C}$, entra durante o arrefecimento no campo estável de duas fases $(\text{WC}+\text{Fe}-\text{Ni})$ a 1300°C , não sofrendo qualquer dissolução e permanecendo metaestável durante o restante arrefecimento. Neste caso, um pequeno aumento no teor do carbono levaria a um afastamento do campo de formação de fase- η .

A redução da percentagem global de ligante na amostra tem um desfecho semelhante, sendo que uma redução no teor de ligante para $10\% \text{pp}$ (fig. 2.8) leva à deslocação do diagrama para a direita, aumentando o valor de carbono estequiométrico e diminuindo o campo $\text{WC}+\text{Fe}-\text{Ni}(\text{fcc})$. Este estreitamento leva a que pequenas alterações no teor de carbono, por defeito, provoquem imediatamente a formação de fase- η , e por excesso, provoquem a precipitação de grafite na estrutura, como se observou nas amostras MCC2. Como as temperaturas de sinterização das amostras foram sempre superiores a 1440°C , a estrutura final das amostras é sempre determinada numa região $\text{WC}+\text{L}+\eta$.

Para obter uma ideia mais precisa da localização da fase- η nas amostras foram feitos mapas de raios-x nas amostras que apresentaram picos significativos de fase- η na análise de DRX, nomeadamente MC-4 e MC-5. Na figura seguinte são apresentados as imagens MEV com os respectivos mapas de raios-X das amostras MC-4 e MC-5.

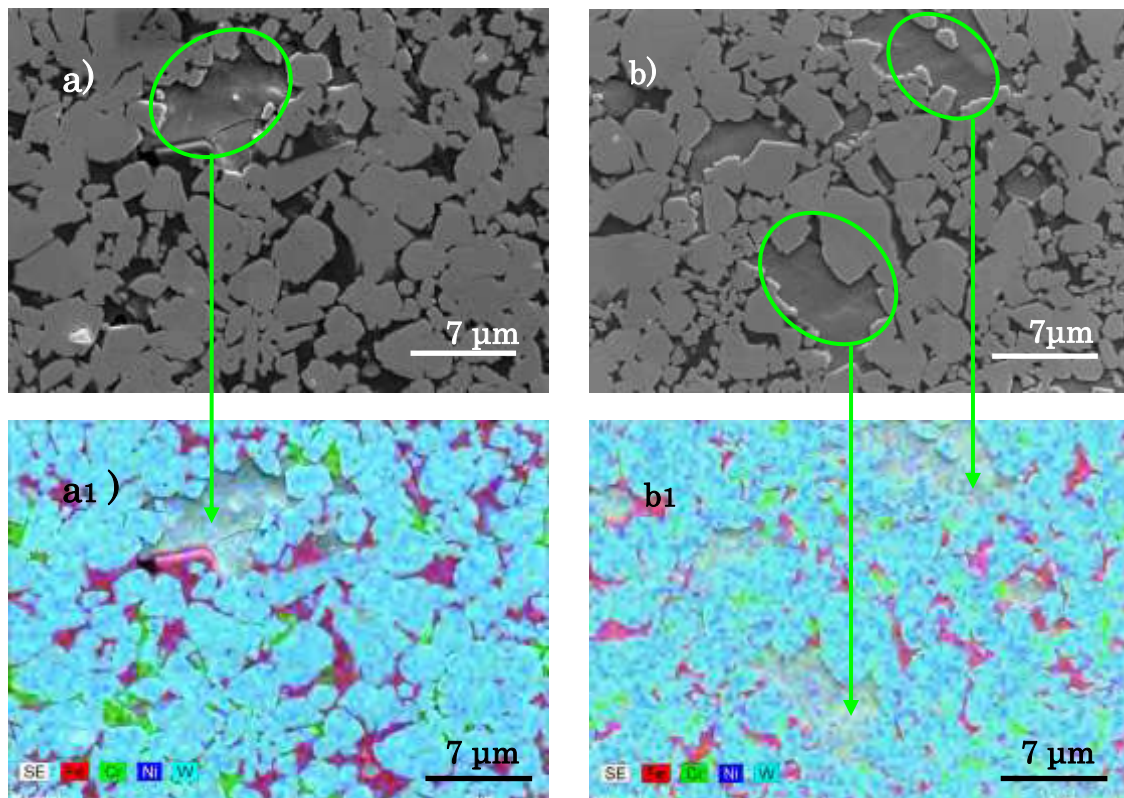


Figura 4.14 – a) Microestrutura da amostra de MC-4; a1) Respectivo mapa de raios-X MC-4;
b) Microestrutura da amostra de MC-5; b1) Respectivo mapa de raios-X MC-5.

Nas imagens de MEV apresentadas em cima, figura 4.14 a) e b), são identificáveis as regiões onde se encontra o composto $(W,M)_6C$, estando identificadas pelas elipses verdes. Nas imagens abaixo figura 4.14 a1) e b1) é apresentado o mapa de raios-X, onde se pode distinguir as zonas de fase- η com relativa facilidade, pois são as zonas onde ocorre uma sobreposição de elementos. Este carboneto apresenta uma composição aproximada $(Fe_{2.6} Ni_{0.2} Cr_{0.6} W_{2.6})C^1$ e contém, por isso, todos os elementos do ligante, Fe, Cr, Ni e também W

Para que seja perceptível apresenta-se na figura seguinte os mapas de raios-X de cada elemento individualmente, para o caso da amostra MC-4.

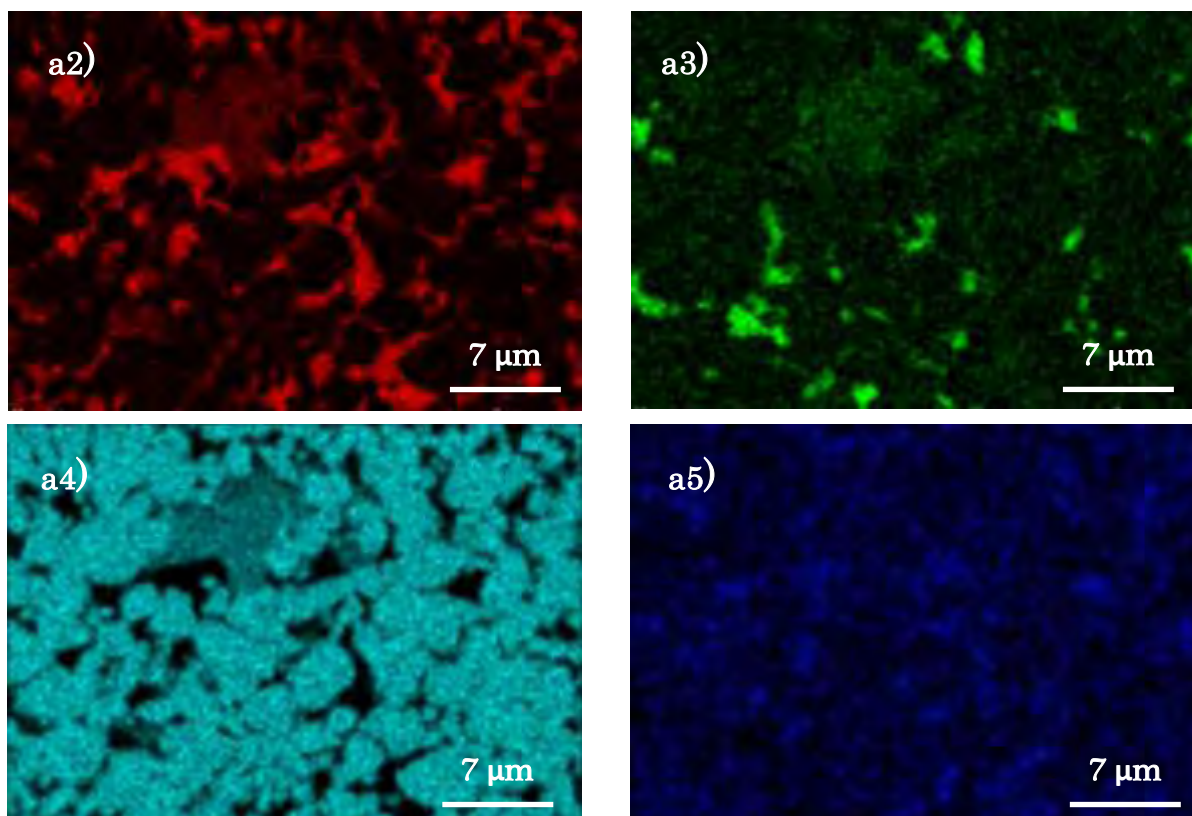


Figura 4.15 – Mapas de raios-X da amostra MC-4 para vários elementos. a2) Mapa de raios-X elemento ferro (Fe); a3) Mapa de raios-X elemento crómio (Cr); a4) Mapa RX elemento tungsténio (W); a5) Mapa RX elemento níquel (Ni).

Com estes mapas de raios-X é possível identificar a distribuição dos elementos na amostra, constatando-se que as zonas onde se localiza a fase- η correspondem efectivamente a uma sobreposição de todos os elementos apresentados.

É possível identificar nas imagens da figura 4.14 a1) e b1) regiões em vermelho mais carregado que corresponde a regiões ricas em ferro, que correspondem à fase líquida remanescente nas amostras. Este elevado teor de ferro livre pode ainda conduzir à formação de mais fase- η , isto se for dado mais tempo para que a cinética de formação da fase- η ocorra, uma vez que é bastante lenta². Caso contrário, o ligante ficará na amostra como elemento lubrificante aumentando a ductilidade das amostras. Aparentemente a quantidade de ligante restante na amostra MC-4, figura 4.14 a1) apresenta-se superior à quantidade encontrada na amostra MC-5, figura 4.14 b1). Isto pode ser justificado pelas perdas de peso nas amostras, sendo que na amostra MC-5 foram superiores às da amostra MC-4 e pela quantidade de fase-

eta formada durante a sinterização, que foi superior na amostra MC-5, restando desta forma menos ligante livre na amostra.

Em paralelo com este trabalho, o grupo está a desenvolver estudos no sentido de determinar mais informações relativas à fase- η . Pesquisas recentes com composições semelhantes revelaram em análises em Microscópio Electrónico de Transmissão (MET) que as fases WC e $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ estão separadas por um filme fino de ligante. Pensa-se que este filme poderá ter uma influência acentuada nas propriedades mecânicas do material.

4.4.4. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das amostras é, sem dúvida, a que tem mais importância no foro industrial. Uma vez que este trabalho tem como objectivo o desenvolvimento de um novo compósito no mundo dos metais duros, a caracterização mecânica é um ponto fundamental para fazer um balanço da sua validade industrial.

Neste sentido, foram feitos ensaios para determinar a dureza e a tenacidade das amostras.

4.4.4.1. Dureza e Tenacidade à fractura

A apresentação dos resultados da caracterização mecânica é feita na tabela seguinte onde não só são apresentados os valores da dureza e tenacidade à fractura das amostras como a sua percentagem de ligante inicial, assim como a densidade relativa das amostras caracterizadas.

Tabela 4.8 - Resultados da caracterização mecânica das amostras.

Amostra	%Ligante inicial	$G_{\text{méd}}$ (μm)	Densidade Relativa Final (%)	HV30 (Kg/mm^2)	H (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa m}^{1/2}$)
MC-1	6	3.0	98	1596	15.7	9.5
MC-2	8	3.2	96	1461	14.3	9.9
MC-3	10	2.5	97	1408	13.8	10.9
MC-4	12	2.8	98	1360	13.3	12.8
MC-5	15	3.3	99	1252	12.3	13.7

Não são apresentados resultados dos ensaios mecânicos das amostras MCC1 e MCC2, uma vez que estas amostras apresentavam uma fase adicional de grafite, heterogeneamente distribuída na amostra e optou-se, por essa razão, por não analisar o seu comportamento mecânico. Para analisar o efeito de redução da fase- η , sem formação de grafite, torna-se necessário um processamento mais adequado para a adição de carbono, de forma a obter uma distribuição mais uniforme desse elemento. A duração limitada deste trabalho não permitiu atingir esse objectivo.

Pelos resultados da tabela 4.8 não se espera um efeito muito significativo dos parâmetros microestruturais de tamanho médio de grão e de densidade nas propriedades mecânicas, já que esses parâmetros são muito próximos em todos os compactos: o tamanho médio de grão é, dentro do erro experimental, constante; a densidade relativa é também

próxima, 96% a 99%, de referir também que as propriedades mecânicas são sensíveis à porosidade presente, mesmo que fechada, devendo este factor ser considerado. Neste contexto, as diferenças de composição química e consequentes diferenças nas composições das fases deverão ser tidas como os principais aspectos determinantes das propriedades finais dos compósitos.

Os resultados da tabela 4.8 e da figura 4.16 mostram que existe um aumento gradual da tenacidade à fractura das amostras e uma diminuição da dureza das mesmas com o aumento da percentagem de ligante inicial. Estas relações parecem consistentes, se bem que durante o processo de sinterização as reacções de volatilização e de formação de fase- η perturbem fortemente a quantidade residual de ligante metálico.

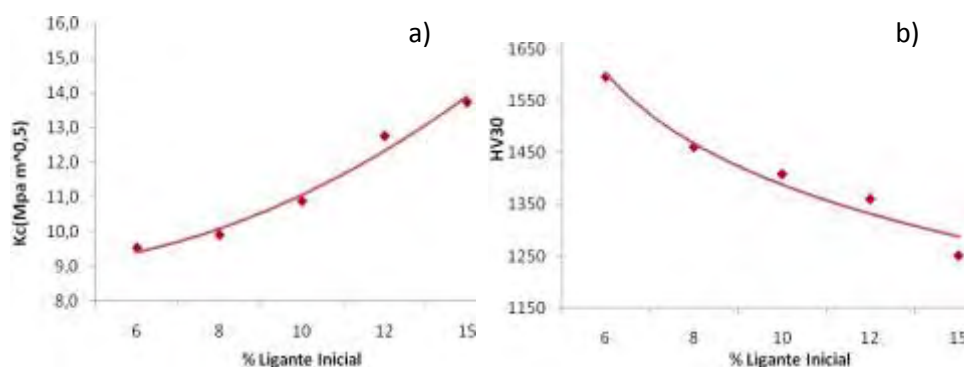


Figura 4.16 – a) Representação da tenacidade vs % ligante inicial.

b) Representação da dureza HV30 vs % ligante inicial.

Como referido anteriormente, este trabalho segue na continuação dos estudos realizados por Fernandes C.M. Desta forma, faz sentido comparar os resultados obtidos em compactos sinterizados com % de ligante semelhantes aos usados por Fernandes C.M. (pós revestidos com aço inoxidável por pulverização catódica) mas com um processamento de pós convencional e do qual não se conhecem resultados. Para esse efeito, optou-se por uma representação dos valores de tenacidade versus dureza, na figura 4.17. Tendo em conta que o ponto a azul apresentado no gráfico tem 17% fase- η , verifica-se que este segue em linha com a tendência apresentada pelas amostras representadas a vermelho. Os compósitos preparados convencionalmente têm propriedades equivalentes aos dos preparados a partir de pós revestidos, com o mesmo tipo de dependência do teor de ligante. Contudo, o compromisso entre a tenacidade e a dureza das amostras tende a ser um pouco mais favorecido nos compósitos de pós revestidos. A elevada uniformidade inicial da distribuição do ligante nos pós revestidos e a sua estrutura nanométrica são razões suficientes para esperar que estes benefícios iniciais se repercutam de forma positiva na estrutura e microestrutura final e, consequentemente, nas suas propriedades².

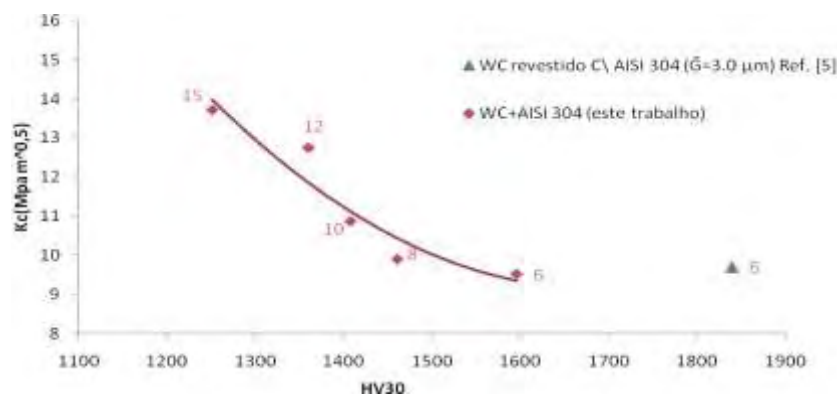


Figura 4.17 – Representação gráfica da tenacidade vs dureza para diferentes quantidades de ligante inicial. Comparação entre os resultados obtidos em compósitos de WC+aço produzidos por mistura convencional de pós neste estudo e por pós revestidos por pulverização catódica.

Quando se comparam os valores da dureza e da tenacidade à fractura das amostras de WC com aço inoxidável deste trabalho com os valores típicos referenciados na bibliografia para compósitos de WC e cobalto (figura 4.18), com valores idênticos de granulometria média⁷, observa-se que, para os mesmos valores de tenacidade, os compósitos com aço apresentam uma dureza significativamente superior, relativamente aos compósitos com Co. Como seria de esperar, este efeito é tanto mais acentuado quanto maior a quantidade de ligante. Este ganho de dureza pode ser explicado pela presença do carboneto duro $(W,M)_6C$ que confere uma elevada dureza à amostra. No entanto, contrariamente ao previsto e relatado na bibliografia^{9,10}, mas em acordo com os resultados da investigação feita nos pós revestidos⁵ o aumento de dureza não implicou uma perda da tenacidade à fractura. Este comportamento controverso da fase- η , uma fase dura mas frágil, continua em investigação no grupo. Observações feitas em TEM mostraram fronteiras de grão e de fase (WC e M_6C) constituídas por filmes finos de ligante metálico.

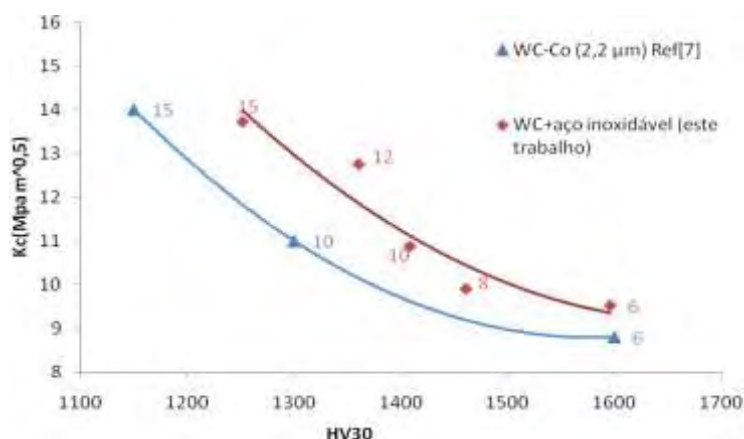


Figura 4.18 – Representação gráfica da tenacidade vs dureza das amostras para diferentes quantidades de ligante inicial. Comparação entre as propriedades apresentadas pelos compactos de WC sinterizados com aço inoxidável e os comuns compósitos de WC com cobalto.

Para corroborar esta análise representa-se na figura 4.19 e no mesmo espaço de representação anterior, os resultados deste trabalho e os de Farroq T.⁸ com um tipo de aço inoxidável, 316-AISI, com uma composição próxima do usado neste trabalho (estes resultados foram apresentados na tabela 2.5). A formação de fase- η nestes compósitos foi inibida com adições de carbono. Apesar da diferença na composição das fases destes compósitos e dos preparados neste trabalho a relação entre a tenacidade e a dureza é equivalente, o que corrobora o facto da presença de fase- η nestes sistemas não ter, dentro dos limites de composição usados neste trabalho, um efeito significativamente pernicioso na tenacidade à fractura.

Os resultados deste trabalho são bastante aliciantes para a aplicação de ligantes de aço inoxidável na indústria dos carbonetos cementados, em alternativa ao Co, já que são mais económicos, menos tóxicos e apresentam um melhor desempenho mecânico, quando avaliado pelo compromisso entre a dureza e a tenacidade à fractura. Além disso, o controlo de fases não é tão crítico como se fazia prever a partir dos diagramas de fases existentes, já que teores de fase- η , até pelo menos ~12%, não mostram degradar significativamente a tenacidade das amostras.

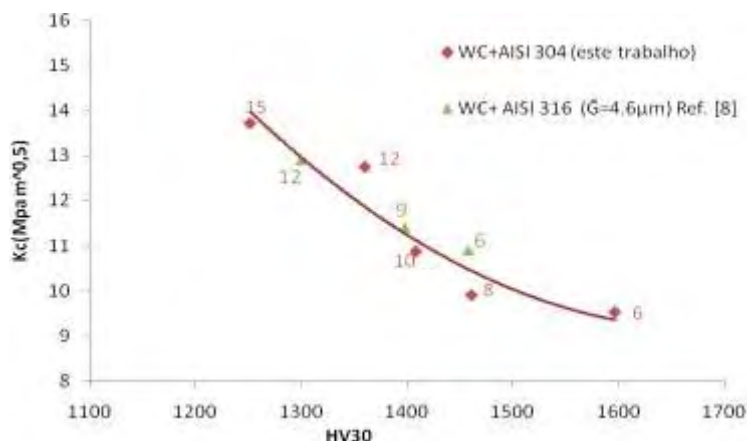


Figura 4.19 – Representação gráfica da tenacidade vs dureza das amostras após sinterização para diferentes quantidades de ligante inicial. Comparação dos resultados obtidos nos compactos WC+aço inoxidável com fase- η obtidos neste trabalho e os compactos WC+aço inoxidável sem fase- η .

4.5. Bibliografia

- [1] Fernandes C.M., Caracterização e processamento de pós de carboneto de tungsténio revestidos com aço inoxidável. Universidade de Aveiro, *Tese de Mestrado*, 2002: pp 87, 88.
- [2] Fernandes C.M., A pulverização catódica na produção de compósitos de tungsténio. Universidade de Aveiro, *Tese de Doutoramento*, 2008: 148-161.
- [3] Cho K. H., Lee J. W. and Chung I.S., A study on the formation of anomalous large WC grain and eta phase. Materials Science and application. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 2000;18: 87-102.
- [4] Guillermet A. F., An assessment of the Fe-Ni-C-W Phase Diagram. *Zeitschrift – für Metallkunde* 1987; 78(3): 165-171.
- [5] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T., Fernandes J.V., Composites from WC powders sputter-deposited with iron rich binders, *Ceramics International*, 2009: 1617-1623
- [6] ASM Handbook, Metallography and Microstructures, ASM International, Vol. 9, ninth edition, USA (1992):273-278.
- [7] Chermant J.L., Osterstock F. Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science* 1976; 11: 1939-51.
- [8] Farooq T, Davies TJ. Tungsten Carbide hard metals cemented with ferroalloys. The *International Journal of Powder Metallurgy*, 1991; 27 (4):347-355.
- [9] Moskowitz D., Ford M.J. and Humenik M.; High-Strength Tungsten Carbides; *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1970;5:225-234;
- [10] Moskowitz D., Ford M. J. and Humenik M. High-Strength Tungsten Carbides; *International Journal of Powder Metallurgy* 1970; 6(4): 55-64;

5. Conclusões e desenvolvimentos futuros

O primeiro objectivo deste trabalho foi a produção de compósitos de WC com diferentes percentagens de ligante (aço inoxidável 304 AISI) e que se variou entre 6 e 15% pp. Para atingir esse objectivo e, embora contando com a experiência do grupo no processamento de pós revestidos no mesmo sistema, as diferenças encontradas no empacotamento e, sobretudo, na reactividade térmica e na sinterabilidade dos pós obtidos por mistura convencional, implicaram a investigação do efeito de algumas variáveis de processamento.

Uma das primeiras constatações que permitiu melhorar a densificação das amostras na etapa de sinterização foi o aumento da densidade em verde com uma etapa adicional de prensagem isostática a frio a 330MPa, após a prensagem unidireccional a 190MPa, o que permitiu obter ganhos da densidade de 1-3% que foram decisivos para atingir densidades finais mais elevadas.

No que diz respeito aos ciclos de sinterização concluiu-se que as temperaturas de sinterização devem variar com a percentagem de ligante na amostra, sendo necessárias temperaturas mais elevadas para densificar acima de 90% amostras com menor quantidade de ligante ($T \geq 1525^{\circ}\text{C}$ para 6%pp de aço enquanto que para amostras com 15%pp de ligante a temperatura de sinterização baixa para os 1440°C).

As perdas durante a sinterização foram difíceis de controlar obtendo-se perdas um pouco variáveis. Apesar disso, atingiram-se valores de densidade relativa de $94 \pm 2\%$ após esta etapa, e que foram incrementados para valores entre $97.5 \pm 1.5\%$ após uma etapa subsequente de HIP.

A caracterização estrutural e microestrutural dos compósitos mostrou que o tamanho de grão é, dentro do erro experimental, equivalente em todos os compósitos, mas a composição das fases varia com a composição química inicial. Para amostras com quantidades de aço iguais ou superiores a 8% detecta-se a presença de fase- η , para além das fases de WC e de Fe- γ . A quantidade de fase- η aumenta com a quantidade de ligante inicial. O teor desta fase foi reduzido até não ser detectada por DRX pela adição de excesso de carbono na composição (até 0.3% de C).

A caracterização da dureza Vickers, HV30, e da tenacidade à fractura dos compósitos mostrou que se obtêm valores comparáveis aos dos compósitos do mesmo sistema preparados com pós revestidos por pulverização catódica, num trabalho anterior do grupo. A comparação dos valores da dureza e da tenacidade à fractura das amostras de WC com aço inoxidável, com os valores típicos referenciados na bibliografia para compósitos de WC e cobalto, de granulometria equivalente, mostrou que, para os mesmos valores de tenacidade, os compósitos com aço apresentam uma dureza significativamente superior. Constatou-se, também, que a presença de fase- η naqueles compósitos não prejudicou as propriedades mecânicas, melhorando inclusive a dureza do material, sem comprometer a tenacidade à fractura do mesmo.

Os resultados deste trabalho mostram que o aço inoxidável 304 pode ser uma alternativa bastante interessante como substituto do tradicional Co no metal duro: é mais económico, menos tóxico e apresenta um melhor desempenho mecânico em termos do compromisso entre a

dureza e a tenacidade à fractura. Além disso, o controlo de fases não é tão crítico como faziam prever os diagramas de fases existentes, já que teores de fase- η , até pelo menos ~12%, mostram não degradar significativamente a tenacidade das amostras.

No âmbito dos compósitos de WC com aço inoxidável muito falta ainda ser estudado e testado, sendo uma área com um interesse inegável. Com os resultados reportados neste trabalho é possível ter uma base relativamente sólida para o seguimento de estudos em sistemas WC-aço inoxidável. Seria interessante sob o ponto de vista científico em estudos futuros, não só aprofundar as condições de processamento de compactos WC-aço inoxidável-carbono, (onde o carbono tem como função inibir a formação da fase- η) o que, dado o tempo disponível não foi possível concluir neste trabalho como também caracterizar as propriedades mecânicas dos compactos.

Outro ponto a estudar é o controlo da estequiometria final das amostras que neste trabalho não conseguiu devido à introdução do pó de aço no cadinho para controlar as perdas.

Ficou claro com este trabalho que com o processamento convencional dos pós WC-aço inoxidável é possível obter compactos com propriedades mecânicas de dureza e tenacidade muito aliciantes, à semelhança do que acontecia nos compactos de WC-aço inoxidável preparados por pulverização catódica. No entanto torna-se necessário avaliar outras propriedades, tais como a resistência à abrasão e desgaste ruptura transversa, testes de fadiga, entre outras.

Será também importante a tentativa de produção industrial destes compactos, pois por muito próximas que sejam as condições laboratoriais das industriais, nunca são exactamente iguais.

Anexos

São apresentadas de seguida as equações da pressão de vapor* P (Pa) a uma temperatura T(K) de =1723 K para o Fe, o Cr e o Ni.

Equação para o Fe, válida para temperaturas entre 1367 K e 1808 K:

$$\log (P/\text{Pa}) = 11.755 - 20000 / (T/\text{K})$$

Equação para o Cr, válida para temperaturas entre 1180 K e 1777 K:

$$\log (P/\text{Pa}) = 12.005 - 17560 / (T/\text{K})$$

Equação para o Ni, válida para temperaturas entre 1430 K e 1728 K:

$$\log (P/\text{Pa}) = 12.405 - 21840 / (T/\text{K})$$

*Equações obtidas na fonte: W.E. Forsythe (ed.), *Smithsonian Physical Tables 9th ed.*, online version (1954; Knovel 2003). Table 363, Evaporation of Metals.